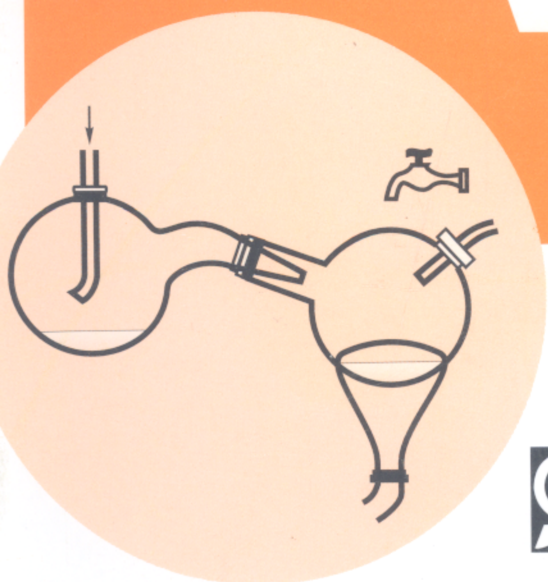
HOÀNG NHÂM



HÓA HỌC VÔ CƠ

TẬP HAI





NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

HOÀNG NHÂM

HÓA HỌC VÔ CƠ

TẬP HAI

Các nguyên tố hóa học điển hình

(Tái bản lần thứ bảy)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Mã số : 7K089T6 - DAI

155 – 2006 / CXB / 2– 250 / GD

CHƯƠNG I

HIĐRO, OXI VÀ NƯỚC

Hiđro

Nguyên tử hiđro có kiến trúc đơn giản nhất ($1s^1$), gồm một electron và hạt nhân mang một đơn vị điện tích dương gọi là proton. Hiđro có ba đồng vị : proti (^1H), đơteri (^2H hay D) và triti (^3H hay T). Proti và đơteri là hai đồng vị bền còn triti là đồng vị phóng xạ. Tỉ lệ của các đồng vị ở trong mọi hợp chất của hiđro là :

^1H	D	T
99,984%	0,016%	10^{-4}%

Trừ một số đặc điểm như tốc độ và hằng số cân bằng của phản ứng, tính chất hóa học của H, D và T đều giống nhau.

Do có kiến trúc đặc biệt, nguyên tử H có ba khả năng :

1. Mất electron hóa trị biến thành ion H^+ :



$$H - e = H^+, \qquad \Delta H^0 = 1312 kJ/mol$$

Về khả năng này, hiđro giống kim loại kiềm nhưng năng lượng ion hóa của hiđro lớn gấp vài ba lần so với kim loại kiềm. Proton có kích thước bé hơn nhiều ($r \backsim 1,5.10^{-13} cm$) so với nguyên tử ($r \backsim 10^{-8} cm$) và mang điện tích nên có khả năng làm nhiễu loạn đám mây electron của những nguyên tử ở chung quanh. Bởi vậy khác với cation kim loại kiềm, proton không thể tồn tại một mình mà luôn luôn kết hợp với nguyên tử hay phân tử khác, chẳng hạn với nước tạo thành H_3O^+.

2. Kết hợp electron biến thành ion H^- có kiến trúc electron của heli ($1s^2$) :



$$H + e = H^-, \qquad \Delta H^0 = -67 kJ/mol$$

Ion H^- tự do có khả năng tồn tại trong hiđrua muối như KH, CaH_2. Về khả năng này, hiđro giống halogen, nhưng ái lực electron của H chỉ gần bằng một phần năm ái lực electron của halogen.

3. Tạo nên cặp electron chung cho liên kết cộng hóa trị. Liên kết này có thể không có cực như trong trường hợp của phân tử H_2 hoặc có cực như trong trường hợp của phân tử HCl.

Các khả năng trên cho thấy H có một vị trí đặc biệt trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học ; nó vừa giống và vừa khác các kim loại kiềm và các halogen. Nhưng nếu phải xếp vào một trong hai nhóm đó thì việc xếp H vào nhóm halogen là tương đối hợp lí hơn. Tuy nhiên nếu dựa vào cấu hình electron của nguyên tử thì có thể xếp H ở nhóm IA của bảng tuần hoàn và lúc đó viết H trong dấu ngoặc đơn ở nhóm VIIA.

Do bản chất của proton và do không có lớp electron nào chắn điện tích hạt nhân, hiđro có những đặc điểm mà những nguyên tố khác không có như tạo nên liên kết hiđro, cầu hiđro và nhiều hợp chất không hợp thức với kim loại.

Tính chất lí học. Dạng tồn tại bình thường ở trạng thái tự do của hiđro là phân tử H_2 gồm hai nguyên tử. Năng lượng của liên kết H – H là 435*kJ/mol* và độ dài của liên kết đó là 0,74*Å*. Phân tử H_2 có độ bền lớn, khó bị cực hóa, hết sức bé và nhẹ nhất nên có nhiệt độ nóng chảy (–259,1°*C*) và nhiệt độ sôi (–252,6°*C*) rất thấp. Ở nhiệt độ thường, hiđro là khí không màu, không mùi và không vị. Nó nhẹ nhất trong tất cả các khí, 1 lít H_2 ở điều kiện chuẩn nặng 0,08985g, nó nhẹ hơn không khí gần 15 lần. Bởi vậy hiđro có tốc độ khuếch tán lớn nhất, lớn gấp 3,5 lần không khí. Điều này được thấy rõ qua thí nghiệm sự khuếch tán của hiđro ở trong không khí. Nếu úp lên bình sứ xốp (hình 1) một cốc đựng đầy khí hiđro thì hiđro sẽ đi vào bình sứ nhanh hơn so với không khí từ trong bình sứ đi ra ngoài. Do đó áp suất trong bình sứ tăng lên làm cho nước ở trong lọ hai miệng đi theo ống phun ra. Khi lấy cốc ra khỏi bình sứ, áp suất ở trong bình giảm xuống và không khí ở ngoài bị hút vào bình sứ qua ống tạo thành những bọt. Nhờ có tốc độ khuếch tán lớn, khí hiđro có độ dẫn nhiệt lớn. Khi dùng khí hiđro để làm nguội một vật nóng, quá trình nguội xẩy ra nhanh hơn 6 lần so với không khí.



Hình 1 – Sự khuếch tán của khí hiđro ở trong không khí

Vì nhẹ nên khí hiđro trước đây đã được dùng để bơm vào khí cầu. Trong đại chiến thế giới lần thứ hai, những khí cầu hiđro mang bom nổ trên không được kết lại thành lưới để bảo vệ thành phố khỏi bị máy bay đến ném bom. Trong cuộc kháng chiến chống Mĩ, nhân dân ta đã dùng khí cầu hiđro để cản máy bay phản lực. Trong khí tượng, khí cầu hiđro được dùng vào mục đích thám không. Mấy năm gần đây, người ta khôi phục lại việc sử dụng khí cầu làm phương tiện vận tải trên không. Một ví dụ là công ti hàng không Anh dùng khí cầu vận chuyển hành khách du lịch Pháp bay qua biển Măngsơ. Loại khí cầu đó chở được khoảng 100 hành khách, ở Pháp người ta cũng dùng khí cầu để chở hàng hóa.

Khí hiđro rất ít tan ở trong nước và các dung môi hữu cơ. Một lít nước ở 0°*C* chỉ hòa tan 21,5 *ml* khí hiđro.

Gần đây người ta đã tạo ra được một trạng thái mới của hiđro, gọi là trạng thái kim loại khi nén khí hiđro dưới áp suất 3 000 000 *atm* ở nhiệt độ khoảng –270°C. *Hiđro kim loại* là một chất rắn có độ dẫn điện cao và những tính chất khác nữa của kim loại. Nó có những triển vọng sử dụng lớn trong tương lai để làm nguồn nhiên liệu hóa học và nguồn nhiên liệu nhiệt – nhân rất lí tưởng.

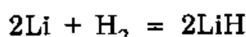
Tính chất hóa học. Phân tử H_2 với vỏ electron của nguyên tử He, có độ bền lớn nên rất khó phân hủy thành nguyên tử. Nó chỉ phân hủy rõ rệt ở nhiệt độ 2000°*C*. Quá trình phân hủy đó thu nhiệt nhiều :



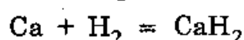
$$H_2 = 2H, \qquad \Delta H^o = 436 kJ/mol.$$

Cho nên ở nhiệt độ thường, hiđro rất kém hoạt động về mặt hóa học. Khi đun nóng, hiđro kết hợp với nhiều nguyên tố.

Ví dụ như hiđro kết hợp trực tiếp với các kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ tạo nên các hiđrua kim loại :



$$2Li + H_2 = 2LiH$$



$$Ca + H_2 = CaH_2$$

Hiđro có thể kết hợp với các nguyên tố không-kim loại như oxi, clo, lưu huỳnh, nitơ v.v...

Hỗn hợp của hai thể tích khí hiđro và một thể tích khí oxi ở nhiệt độ thường, hầu như không có phản ứng, nhưng khi tiếp xúc với ngọn lửa hoặc có tia điện thì nổ mạnh. Phản ứng phát ra nhiều nhiệt :



$$2H_2(k) + O_2(k) = 2H_2O(k) \qquad , \Delta H^o = -241,82 \ kJ/mol$$

Phản ứng nổ đó được giải thích như sau. Nhiệt độ bắt cháy của hỗn hợp hiđro – oxi có tỉ lệ gần 2 : 1 là vào khoảng 550°*C*. Nhưng không nhất thiết phải một phần lớn hay toàn bộ hỗn hợp khí được đốt nóng đến nhiệt độ đó thì phản ứng nổ mới xảy ra. Chỉ cần một điểm ở trong hỗn hợp đạt tới nhiệt độ đó, phản ứng xảy ra tại điểm đó sẽ đốt nóng những phân tử H_2 và O_2 ở chung quanh làm cho chúng phản ứng với nhau và cứ như thế phản ứng lan truyền rất nhanh chóng trong toàn bộ thể tích của hỗn hợp, gây ra hiện tượng nổ, vì nhiệt của phản ứng đã làm thể tích khí tăng lên đột ngột.

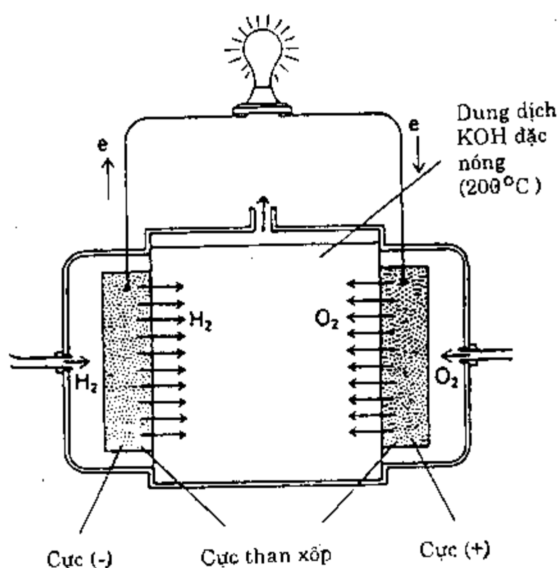
Ngược lại khí hiđro có thể cháy một cách êm dịu trong oxi tinh khiết hoặc trong không khí vì trong trường hợp này không có hỗn hợp nổ của các khí. Do phản ứng phát ra nhiều nhiệt, ngọn lửa của hiđro cháy trong oxi tinh khiết có nhiệt độ khoảng 2500°*C*. Trong thực tế người ta dùng đèn xì hiđro – oxi để nấu chảy platin, thạch anh và dùng vào việc chế rubi nhân tạo từ nhôm oxit.

Khi tiếp xúc với hiđro, cần phải hết sức cẩn thận để tránh xảy ra phản ứng nổ trên đây ngoài ý muốn của chúng ta. Mỗi khi muốn đốt nóng khí hiđro, trước hết phải thử xem trong khí hiđro điều chế được có còn lẫn khí oxi của không khí sẵn có trong các dụng cụ đã dùng để điều chế. Muốn thử, ta thu đầy khí hiđro vào một ống nghiệm rồi bịt ngón tay cái vào miệng ống nghiệm, đem miệng ống kề sát ngọn lửa và mở ngón tay cái ra, nếu có tiếng nổ thì khí hiđro đó còn lẫn không khí. Tiếp tục thử như vậy cho đến khi không còn tiếng nổ mới đảm bảo trong hiđro không còn có oxi nữa.

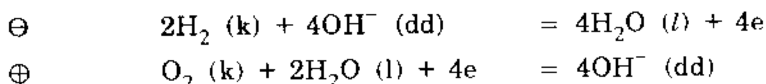
Tương tác giữa hiđro và oxi có thể được khơi mào không chỉ bằng cách đun nóng mà còn bằng chất xúc tác. Khi chĩa một dòng khí H_2 vào một nhúm sợi amiăng có chứa muội Pt, sợi amiăng sẽ được đốt nóng đỏ lên ở trong không khí và khí H_2 bốc cháy. Nếu dập tắt ngọn lửa của dòng khí H_2 rồi chĩa dòng khí đó vào sợi amiăng có chứa muội Pt, khí H_2 lại bốc cháy.

Dựa vào tương tác giữa H_2 và O_2 với chất xúc tác là Pt, gần đây người ta chế ra *pin nhiên liệu* (Hình 2).

Pin gồm có ba khoang ngăn cách với nhau bởi hai điện cực làm bằng than xốp có chứa muội Pt. Thổi khí H_2 vào khoang điện cực âm và khí O_2 vào khoang điện cực dương. Các khí khuếch tán chậm qua điện cực xốp. Chất điện li nằm ở khoang giữa là dung dịch KOH đặc và nóng (~ 200°C). Ở điện cực xẩy ra những nửa phản ứng sau đây :

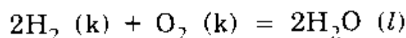


Hình 2 – Sơ đồ đơn giản của pin nhiên liệu hiđro – oxi



$$\ominus \quad 2H_2\ (k) + 4OH^-\ (dd) = 4H_2O\ (l) + 4e$$
$$\oplus \quad O_2\ (k) + 2H_2O\ (l) + 4e = 4OH^-\ (dd)$$

và phản ứng chung là :

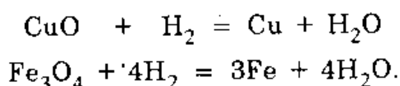


$$2H_2\ (k) + O_2\ (k) = 2H_2O\ (l)$$

Các khí được cung cấp liên tục cho pin và hơi nước liên tục thoát ra khỏi pin. Mỗi pin có thể nặng tới khoảng 100 kg và giá quá đắt của pin hạn chế việc sử dụng rộng rãi hiện nay. Pin nhiên liệu hiđro – oxi đã được dùng trong các tàu du hành vũ trụ để vừa cung cấp điện vừa cung cấp nước cho phi hành đoàn. Nhiên liệu H_2 trong pin có thể được thay bằng CH_4, NH_3 và chất oxi hóa O_2 được thay bằng Cl_2, O_3.

Ngoài việc kết hợp trực tiếp với oxi, hiđro có thể lấy oxi ở trong oxit của nhiều kim loại như đồng, chì, sắt, thủy ngân.

Ví dụ :



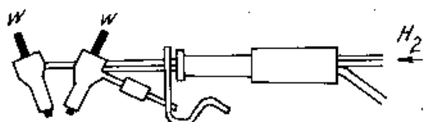
$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$
$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O.$$

Phản ứng thứ nhất có thể dùng để định lượng hiđro. Dựa vào phản ứng khử oxit kim loại thành kim loại, hiđro thường được dùng để điều chế một số kim loại như Ni, Fe và W.

Khi có mặt platin làm chất xúc tác, hiđro có thể khử nhiều hợp chất hữu cơ tan trong các dung môi hữu cơ : khử hợp chất không no thành hợp chất no, khử anđehit thành rượu... Ở áp suất cao hiđro có thể đẩy một số kim loại ra khỏi dung dịch muối của chúng.

Thực nghiệm cho thấy rằng hoạt tính hóa học của hiđro có khi tăng lên mạnh, chẳng hạn như phản ứng với các chất tại chỗ nó vừa mới sinh ra. Người ta giải thích rằng hiđro mới sinh không phải ở trạng thái phân tử H_2 mà là ở trạng thái nguyên tử H. Thật vậy người ta cũng đã điều chế được *hiđro nguyên tử* ở trạng thái khí khi phóng điện êm qua khí hiđro. Nghiên cứu khả năng phản ứng của hiđro nguyên tử, người ta nhận thấy nó hoạt động hơn nhiều so với hiđro phân tử. Ví dụ như ở điều kiện thường, hiđro nguyên tử có thể kết hợp với oxi, lưu huỳnh, photpho, asen, khử được oxit của nhiều kim loại, đẩy được một số kim loại (như đồng, bạc, chì) ra khỏi dung dịch muối và tham gia vào những phản ứng mà trong cùng những điều kiện đó hiđro phân tử không có khả năng.

Hoạt tính hóa học cao của hiđro nguyên tử được giải thích như sau. Trong các phản ứng hóa học, hiđro phân tử trước hết phải phân hủy thành hiđro nguyên tử mà quá trình phân hủy đó đòi hỏi tiêu thụ nhiều nhiệt. Dĩ nhiên năng lượng cần thiết này phải được bù lại bằng năng lượng phát ra khi hiđro nguyên tử phản ứng với các chất. Bởi vậy những phản ứng nào của hiđro phân tử chỉ phát ra dưới 436*kJ* trên một *mol* H_2 sẽ không thể xảy ra tự phát. Nhưng khi các chất tương tác với hiđro nguyên tử, việc cung năng lượng cho quá trình phân hủy H_2 là không cần thiết cho nên phạm vi phản ứng sẽ được rộng lớn hơn.



Hình 3 – Đèn xì hiđro nguyên tử

Trên thực tế người ta dùng hiđro nguyên tử vào việc hàn kim loại. Trong đèn xì hiđro nguyên tử (hình 3) người ta cho dòng khí hiđro đi qua *điện hồ quang* được tạo nên giữa hai thanh vonfram. Ở đó hiđro phân tử bị phân hủy một phần thành hiđro nguyên tử. Những nguyên tử này lại kết hợp

với nhau ở trên bề mặt kim loại kề sát ngọn lửa và phát ra nhiều nhiệt làm tăng vọt nhiệt độ của ngọn lửa hiđro. Bằng cách như vậy, kim loại có thể được đốt nóng tới nhiệt độ khoảng 4000^oC. Ưu điểm của đèn xì hiđro nguyên tử là ngọn lửa nóng đều, có tính khử và cho phép hàn được cả những chi tiết kim loại rất bé.

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Hiđro là nguyên tố phổ biến nhất ở trong vũ trụ nhưng vì lực trường của Quả Đất tương đối yếu nên trữ lượng của hiđro ở trong Quả Đất bị giảm xuống. Tuy nhiên nó chiếm 17% tổng số nguyên tử trong vỏ quả đất (gồm khí quyển, thủy quyển và thạch quyển) nghĩa là chiếm 1% về khối lượng.

Hầu như toàn bộ hiđro của quả đất ở dạng hợp chất với các nguyên tố khác. Ví dụ như trong nước hiđro chiếm gần 11% về khối lượng, trong đất sét 1,5%. Ở dạng hợp chất với cacbon, hiđro có trong dầu mỏ, than đá, khí thiên nhiên và mọi sinh vật. Hiđro tự do có rất ít trong khí quyển, khoảng 0,00005% về thể tích.

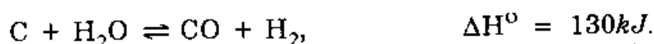
Một phần rất lớn khí hiđro được dùng trong ngành công nghiệp hóa học để tổng hợp amoniac, rượu metylic, axit clohiđric, nước, oxi..., chế hóa dầu mỏ ; còn phần nhỏ, để hiđro hóa các hợp chất hữu cơ, ví dụ như các chất béo. Hiđro lỏng được dùng làm nhiên liệu tên lửa. Tên lửa dùng để phóng tàu con thoi Columbia đã dùng 1457 m^3 hiđro lỏng và 541 m^3 oxi lỏng.

Gần đây người ta đã nghiên cứu thành công việc dùng hiđro lỏng để làm nhiên liệu thay ét xăng chạy ô tô, nhiên liệu này không gây ô nhiễm môi trường.

Tuy có trong nhiều hợp chất, khí hiđro được phát hiện ra tương đối muộn. Khí hiđro đã được chế ra lần đầu tiên ở Trung Quốc. Ở châu Âu, bác sĩ Paraxen (1493 – 1541) là người đầu tiên điều chế được khí hiđro khi cho đinh sắt tác dụng với axit sunfuric nhưng ông không mô tả tính chất của khí đó. Về sau Robe Boilơ (1627 – 1691) đã điều chế được khí hiđro, thu được khí và khảo sát tính cháy được của khí đó. Năm 1771 nhà khoa học người Anh là Cavendisơ (H.Cavendish, 1731 – 1810) đã biết được hiđro kết hợp với oxi thành nước. Năm 1779 Lavoaziê đã xác định được hiđro là một thành phần của nước và đặt tên là *hidrogenium* (xuất phát từ tiếng Hi Lạp *hydoro*là nước và *genao* là sinh ra).

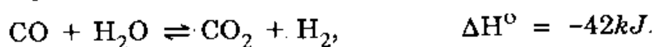
Trong công nghiệp, hiđro được điều chế theo các phương pháp khác nhau :

Trong *phương pháp đi từ than*, người ta cho hơi nước đi qua than cốc đốt nóng đến 1000^oC và thu được một hỗn hợp hai khí CO và H_2 gọi là *khí than nước* :



$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2, \qquad \Delta H^o = 130kJ.$$

xong trộn khí than đó với hơi nước và cho hỗn hợp đi qua chất xúc tác (Fe_2O_3 được hoạt hóa bằng Cr_2O_3 hay NiO), ở nhiệt độ 450^oC :



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2, \qquad \Delta H^o = -42kJ.$$

Đây là một phản ứng phát nhiệt cho nên không thể đốt nóng hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ cao hơn nữa. Để làm cho cân bằng phản ứng chuyển dịch nhiều về bên phải, người ta lấy hơi nước rất dư (thường 4 hay 5 lần) so với khí CO.

Rửa hỗn hợp CO_2 và H_2 với nước ở áp suất 25atm, khí CO_2 sẽ tan vào nước, còn lại khí H_2. Để loại hết những lượng rất bé của CO_2 và CO ở trong khí hiđro người ta cho khí đó đi qua dung dịch natri hiđroxit và dung dịch muối đồng (I) cacbonat trong amoniac. Nhà máy phân đạm Hà Bắc dùng phương pháp này điều chế khí H_2 để tổng hợp NH_3.

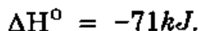
Trong *phương pháp đi từ khí thiên nhiên*, cho hỗn hợp khí thiên nhiên và hơi nước đã được đốt nóng đến 1000°C đi qua chất xúc tác niken :



$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2, \qquad \Delta H^o = 209kJ.$$

Để giữ cho chất xúc tác không bị nhiễm độc, cần loại sạch các hợp chất của lưu huỳnh có ở trong khí thiên nhiên. Để lấy riêng khí H_2 ra, người ta cũng chế hóa hỗn hợp các khí CO và H_2 giống như trên.

Khí thiên nhiên cũng có thể được đốt cháy không hoàn toàn trong oxi hay không khí giàu oxi tạo thành khí than :



$$2CH_4 + O_2 \rightleftharpoons 2CO + 4H_2, \qquad \Delta H^o = -71kJ.$$

rồi chế hóa hỗn hợp CO và H_2 bằng cách tương tự như trên.

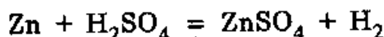
Khí bay lên ở lò luyện cốc hay gọi là *khí lò cốc* thường chứa khoảng 50% H_2, 25% CH_4, 5% CO, 5% CO_2, 10% N_2 và 5% các hiđro cacbua. Các khí đó có nhiệt độ sôi rất khác nhau cho nên khi hóa lỏng phân đoạn khí lò cốc, người ta có thể tách ra hỗn hợp các khí H_2 và N_2 dùng để tổng hợp amoniac.

Phương pháp điện phân nước cho H_2 rất tinh khiết nhưng đắt tiền. Trong công nghiệp người ta điện phân dung dịch khoảng 25% NaOH hay KOH ở trong nước, hiđro bay lên ở cực âm và oxi ở cực dương.

Đơteri được dùng để làm chất làm chậm nơtron trong lò phản ứng hạt nhân và nhiên liệu nhiệt nhân. Trong hóa học, đơteri được dùng vào việc nghiên cứu cơ chế của các phản ứng. Để điều chế đơteri, người ta điện phân nước nặng.

Trong phòng thí nghiệm, hiđro thường được điều chế bằng cách cho kẽm hạt tác dụng với dung dịch axit sunfuric loãng hoặc axit clohiđric ở trong bình Kíp (hình 4).

Hình 4 – Bình Kíp



$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

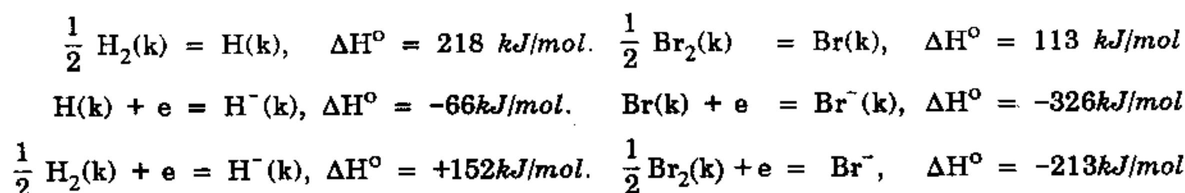
Trong trường hợp dùng Zn tinh khiết, phản ứng xảy ra rất chậm, cần cho thêm một ít muối đồng vào để phản ứng xảy ra nhanh hơn. Ngày nay trong phòng thí nghiệm, có thể dùng H_2 có sẵn trong các bình thép đựng khí hiđro nén ở áp suất 150 – 200*atm*.

Hiđrua của các nguyên tố

Hiđro tạo nên hợp chất với gần hầu hết các nguyên tố. Những hợp chất đó được gọi chung là *hiđrua* trong nghĩa rộng, là hợp chất của hiđro với nguyên tố khác. Dựa vào bản chất của liên kết hóa học ở trong hợp chất người ta phân chia các hiđrua ra làm ba loại : hiđrua ion, hiđrua cộng hóa trị và hiđrua kiểu kim loại :

Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La–Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Hiđrua ion		*Hiđrua kiểu kim loại*											*Hiđrua cộng hóa trị*			

Hidrua ion là những chất dạng tinh thể không màu, giống với muối nên còn được gọi là hiđrua muối. Hiđro có ái lực electron rất bé và xu hướng tạo thành ion âm của nó rất yếu so với các halogen là nguyên tố âm điện hơn. So sánh nhiệt tạo thành của chúng, ta thấy rõ điều đó :



$\frac{1}{2}H_2(k) = H(k)$, $\Delta H^o = 218$ *kJ/mol*. $\frac{1}{2}Br_2(k) = Br(k)$, $\Delta H^o = 113$ *kJ/mol*

$H(k) + e = H^-(k)$, $\Delta H^o = -66$*kJ/mol*. $Br(k) + e = Br^-(k)$, $\Delta H^o = -326$*kJ/mol*

$\frac{1}{2}H_2(k) + e = H^-(k)$, $\Delta H^o = +152$*kJ/mol*. $\frac{1}{2}Br_2(k) + e = Br^-$, $\Delta H^o = -213$*kJ/mol*

Do tính thu nhiệt của ion H^- cho nên chỉ những kim loại hoạt động mạnh như kim loại kiềm và kiềm thổ mới có thể tạo nên các hiđrua ion. Bản chất ion của các hiđrua đó thể hiện rõ ở tính dẫn điện khi nóng chảy và nhiệt độ nóng chảy cao của chúng. Thực tế khi điện phân dung dịch của các hiđrua ion ở trong muối halogenua kim loại kiềm nóng chảy, hiđro bay lên ở cực dương. Tất cả hiđrua kim loại kiềm có kiến trúc lập phương kiểu muối ăn, còn hiđrua kim loại kiềm thổ có kiến trúc tà phương. So sánh nhiệt tạo thành của các hiđrua ion (bảng 1) với nhiệt tạo thành của các halogenua kim loại kiềm (khoảng -400*kJ/mol*), nhận thấy các hiđrua ion không có độ bền cao đối với nhiệt. Trừ LiH, các hiđrua khác bị nhiệt phân trước khi nóng chảy. LiH và NaH phân hủy ở nhiệt độ khoảng 350 – 600°*C*, CaH_2 và SrH_2 ở 500 – 700°*C*. Tuy nhiên các hiđrua ion có thể nóng chảy trong khí quyển hiđro và phân li theo sơ đồ, ví dụ :



$$NaH \rightleftharpoons Na^+ + H^-$$

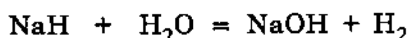
Bảng 1

Nhiệt tạo thành (ΔH^o) của các hiđrua ion

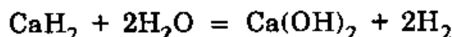
Chất	ΔH^o, *kJ/mol*	Chất	ΔH^o, *kJ/mol*
LiH	−91	CsH	−83
NaH	−60	CaH_2	−89
KH	−59	SrH_2	−176
RbH	−85	BaH_2	−171

Các hiđrua ion có thể tan trong muối halogenua kim loại kiềm ở trạng thái nóng chảy.

Về mặt hóa học, các hiđrua ion có hoạt tính rất cao. Chúng phản ứng nhanh chóng và hoàn toàn với những chất có thể cho dù chỉ là những vết ion H^+ giải phóng khí hiđro. Ví dụ như với nước chẳng hạn :



$$NaH + H_2O = NaOH + H_2$$



$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

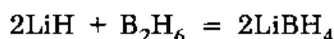
Trong thực tế, người ta dùng CaH_2 để điều chế nhanh chóng hiđro ở mặt trận và để định lượng H_2O ở trong các hợp chất hữu cơ. Phản ứng thủy phân rất mạnh của hiđrua ion được giải thích một cách hình thức rằng hiđrua ion là muối của một axit hết sức yếu H – H.

Quá trình : $H_2 + 2e = 2H^-$ có thế điện cực chuẩn E^o tính được là – 2,25*V* nên ion H^- phải là một trong những chất khử mạnh nhất. Thật vậy các hiđrua LiH và NaH là những chất khử mạnh thường được dùng trong tổng hợp hữu cơ. Một số hiđrua tự

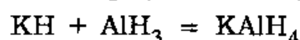
bốc cháy ở trong không khí có lẽ do nhiệt phát ra của phản ứng thủy phân bởi những vết hơi nước.

Hiđrua ion có thể kết hợp với các hiđrua khác trong ete tạo nên phức chất như $LiBH_4$, $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $KAlH_4$.

Ví dụ :



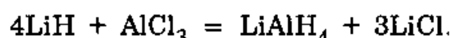
$$2LiH + B_2H_6 = 2LiBH_4$$



$$KH + AlH_3 = KAlH_4$$

Những phức chất này cũng được tạo nên trong ete khi hiđrua tác dụng với $AlCl_3$ hay $GaCl_3$.

Ví dụ :

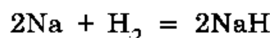


$$4LiH + AlCl_3 = LiAlH_4 + 3LiCl.$$

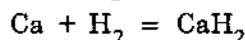
Giống với LiH, $LiAlH_4$ cũng là một chất khử thường dùng trong ngành tổng hợp hữu cơ.

Các hiđrua ion thường được điều chế bằng cách đun nóng kim loại tương ứng ở trong khí quyển hiđro :

Ví dụ :



$$2Na + H_2 = 2NaH$$

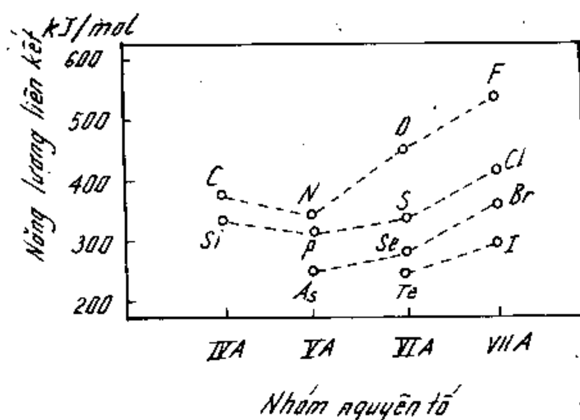


$$Ca + H_2 = CaH_2$$

Hiđrua cộng hóa trị. Phần lớn các hợp chất của hiđro với các nguyên tố là hợp chất trong đó liên kết giữa H và nguyên tố (X) có bản chất cộng hóa trị. Tùy theo độ điện âm của X mà liên kết H – X có một phần bản chất ion. Những hợp chất đó được gọi là *"hiđrua" cộng hóa trị*. Đó là những hiđrua của hầu hết nguyên tố không – kim loại và nửa – kim loại. Nhiều hiđrua cộng hóa trị là chất dễ bay hơi. Một số ở trạng thái khí và số khác ở trạng thái lỏng trong các điều kiện thường.

Hóa học của nhiều hiđrua cộng hóa trị phụ thuộc mạnh vào bản chất của nguyên tố liên kết với H.

Những hiđrua rất quen thuộc như CH_4, NH_3, H_2S, HCl, HF... sẽ được xét kĩ trong các chương tương ứng. Ở đây chỉ nêu lên một vài nhận xét chung về các hiđrua cộng hóa trị.



Hình 5 – Sự biến đổi năng lượng trung bình của liên kết H–X

So sánh năng lượng trung bình của liên kết H – X trong các hiđrua cộng hóa trị (hình 5) nhận thấy độ bền của liên kết đó ở trong hiđrua của các nguyên tố cùng một nhóm hơi giảm xuống khi đi từ trên xuống dưới và trong hiđrua của các nguyên tố cùng một chu kì nói chung tăng lên khi đi từ trái sang phải. Sự biến đổi như vậy là kết quả của sự phụ thuộc của năng lượng liên kết vào độ điện âm và kích thước nguyên tử của nguyên tố X. Một biểu hiện của độ bền liên kết là độ bền nhiệt của hợp chất, nghĩa là thước đo khả năng của

nó không bị phân hủy thành các nguyên tố tạo thành. Độ bền nhiệt của các hiđrua cộng hóa trị hơi giảm xuống khi điện tích hạt nhân Z của nguyên tố tăng lên. Nói chung đối với hai nguyên tố có độ điện âm như nhau, nguyên tố nào nặng hơn cho hiđrua có độ bền nhiệt kém hơn. Ví dụ độ bền nhiệt của CH_4 lớn hơn H_2S, của PH_3 lớn hơn H_2Te.

Mối quan hệ giữa độ bền của liên kết H–X và tính axit của các hiđrua trong dung dịch nước đã được đề cập trước đây (xem tập I). Một số hiđrua cộng hóa trị cũng bị thủy phân giải phóng hiđro, ví dụ như hiđrua BeH_2 và MgH_2 có lẽ là hiđrua chuyển tiếp giữa hiđrua ion và hiđrua cộng hóa trị. Cả hai đều là chất rắn màu trắng, không tan trong dung môi hữu cơ và tồn tại ở dạng polime $(BeH_2)_n$, $(MgH_2)_n$. Cả hai tương tác mãnh liệt với nước và là chất khử mạnh giống như hiđrua ion.

Hiđrua kiểu kim loại. Nhiều kim loại chuyển tiếp hấp thụ khí hiđro tạo nên những chất rắn có thành phần xác định, ví dụ như UH_3 hoặc biến đổi, ví dụ như PdH_x. So sánh với kim loại ban đầu hiđrua kim loại thường có khả năng phản ứng kém hơn với oxi và nước, dòn hơn và là chất dẫn điện hoặc bán dẫn nhưng bề ngoài giống kim loại. Bởi vậy các nhóm hiđrua này được gọi là *hiđrua kiểu kim loại*. Việc gộp chung các hiđrua của kim loại chuyển tiếp vào loại hiđrua kiểu kim loại là để cho tiện trong việc phân loại hơn là vì lí do giống nhau về tính chất. Thật ra các nguyên tố chuyển tiếp tương tác rất khác nhau với hiđro. Ngày nay người ta đã nghiên cứu nhiều về hiđrua kiểu kim loại nhưng do bản thân vấn đề là phức tạp nên chưa hiểu rõ được cấu tạo của chúng.

Nếu tính bằng tỉ lệ nguyên tử thì các nguyên tố chuyển tiếp ở đầu dãy hấp thụ hiđro nhiều hơn. Các lantanoit và actionit tạo nên hiđrua có công thức gần với MH_3 (M là kim loại), tuy nhiên một vài nguyên tố trong hai họ đó tạo nên hiđrua thấp hơn ví dụ PrH_2 và PuH_2. Titan và ziconi cho các hợp chất không hợp thức có thành phần gần với MH_2, còn hiđrua của vanađi và hafni gần với MH và cứ như thế tỉ lệ H giảm dần ở các kim loại họ platin trừ palađi. Palađi là kim loại duy nhất có khả năng hấp thụ một lượng lớn khí hiđro (một thể tích palađi ở nhiệt độ cao hấp thụ khoảng 870 thể tích khí hiđro) nhưng ở nhiệt độ thường tỉ số H/Pd không quá $\backsim$ 0,7. Có lẽ khả năng hấp thụ nhiều khí hiđro có liên quan đến cấu hình electron độc đáo của Pd là $4d^{10}$ và thiếu electron 5s.

Vì có thành phần biến đổi, các hiđrua kiểu kim loại khác với hợp chất hóa học thật sự. Nhưng mặt khác vì có nhiệt tạo thành rất âm và có khả năng tham gia phản ứng trao đổi ở trong các dung môi không phải nước nên trong hiđrua kiểu kim loại phải có liên kết hóa học. Có lẽ rằng các hiđrua kiểu kim loại phải được coi như là những hợp chất hóa học kiểu bectolit.

Oxi

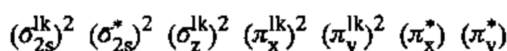
Oxi là nguyên tố ở ô thứ 8, thuộc chu kì 2 và nhóm VIA bảng tuần hoàn. Nguyên tử oxi có cấu hình electron $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$. Oxi thiên nhiên là hỗn hợp của ba đồng vị : ^{16}O, ^{17}O và ^{18}O. Tỉ lệ của ba đồng vị đó ở trong mọi hợp chất của oxi là :

^{16}O	^{17}O	^{18}O
99,75%	0,037%	0,204%

Là nguyên tố của chu kì 2, nguyên tử oxi có xu hướng hoàn thành cấu hình 8 electron của khí hiếm bằng cách kết hợp thêm hai electron tạo thành O^{2-} (ΔH^o = 656*kJ/mol*) hoặc bằng cách tạo nên hai liên kết cộng hóa trị (ví dụ như R – O – R) hay một liên kết đôi (ví dụ như O = C = O).

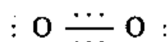
Nguyên tố oxi có hai dạng thù hình tồn tại ở trạng thái tự do là *dioxi* O_2, thường gọi là oxi và *trioxi* O_3, thường gọi là *ozon*.

Tính chất lí học. Phân tử O_2 ở trạng thái khí, lỏng và rắn đều có tính thuận từ. Từ tính đó cho thấy trong phân tử có electron độc thân. Bởi vậy phân tử O_2 có cấu hình electron :



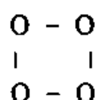
$$(\sigma_{2s}^{lk})^2 \ (\sigma_{2s}^{*})^2 \ (\sigma_{z}^{lk})^2 \ (\pi_{x}^{lk})^2 \ (\pi_{y}^{lk})^2 \ (\pi_{x}^{*}) \ (\pi_{y}^{*})$$

phù hợp với cấu tạo :



nghĩa là trong phân tử có một liên kết hai electron và hai liên kết đặc biệt, mỗi liên kết gồm ba electron. Liên kết O – O có năng lượng là 494*kJ/mol*, độ dài là 1,21*Å* và độ bội bằng 2. Phân tử O_2 khá bền, chỉ bắt đầu phân hủy thành nguyên tử ở nhiệt độ 2000°*C*.

Do phân tử ít bị cực hóa, oxi có nhiệt độ nóng chảy (–218,9°*C*) và nhiệt độ sôi (–183°*C*) rất thấp. Ở điều kiện thường, oxi là một khí không màu, không mùi và không vị. Nó hơi nặng hơn không khí. Ở trạng thái lỏng, oxi có màu xanh lam và nặng hơn nước. Oxi rắn có tinh thể giống với tuyết nhưng có màu xanh lam. Ở trạng thái lỏng, một phần các phân tử dioxi O_2 kết hợp lại thành những phân tử tetraoxi O_4. Nhiệt tạo thành của O_4 rất bé (0,54*kJ/mol*) không phù hợp với kiến trúc đối xứng :



như người ta mong chờ. Có lẽ rằng trong phân tử O_4, hai phân tử O_2 nối với nhau nhờ spin ngược nhau của các electron độc thân chứ không phải bằng liên kết cộng hóa trị bình thường. Phân tử O_4 cũng tồn tại trong khí quyển dưới dạng vết.

Khí oxi tan ít trong nước nhưng tan nhiều hơn trong một số dung môi hữu cơ. Một lít nước ở 20°*C* hòa tan 31*ml* khí O_2, độ tan của oxi trong nước giảm xuống khi nhiệt độ tăng lên.

Khí oxi còn có thể tan trong một số kim loại nóng chảy và độ tan của oxi ở trong đó cũng giảm xuống khi nhiệt độ tăng lên. Ví dụ ở 973°*C*, một thể tích bạc hòa tan 22,4 thể tích oxi ở áp suất thường và ở 1080°*C*, hòa tan 20 thể tích. Như vậy độ tan của oxi trong kim loại nóng chảy lớn hơn rất nhiều so với trong nước (20.000*ml*/31*ml*). Khi kim loại hóa rắn, khí oxi đã tan ở trong đó sẽ thoát ra nhanh chóng, cho nên những kim loại khi để nguội nhanh chóng ở ngoài không khí thường bị rỗ ở trên mặt.

Tính chất hóa học. Oxi là một trong những nguyên tố không kim loại điển hình nhất. Nó có thể tác dụng trực tiếp ở nhiệt độ thường và nhất là ở nhiệt độ cao với hầu hết nguyên tố trừ các halogen, khí hiếm và một số kim loại quý. Khả năng phản ứng cao của oxi phân tử được giải thích bằng sự có mặt hai electron ở obitan phân tử π phản liên kết. Tuy nhiên một số nguyên tố phản ứng mãnh liệt với oxi ở nhiệt độ cao lại không phản ứng với oxi ở nhiệt độ thấp vì lí do trạng thái khí của oxi và nhất là vì độ bền của phân tử O_2.

Muốn thực hiện những phản ứng đó người ta cần phải đốt nóng nguyên tố đến những nhiệt độ nhất định để phản ứng bắt đầu xảy ra và sau đó tự duy trì nhờ nhiệt do phản ứng phát ra. Những nhiệt độ đó gọi là *nhiệt độ bốc cháy*. Ví dụ như nhiệt độ bốc cháy của photpho là 60°*C*, của lưu huỳnh là 250°*C*, của than (tùy loại) là vào khoảng

350 – 650°C. Nhiệt độ bốc cháy trong oxi nguyên chất thấp hơn trong không khí khoảng 50°C. Phản ứng cháy xảy ra trong oxi nguyên chất mãnh liệt hơn so với trong không khí vì trong trường hợp sau một phần nhiệt đã được dùng để đốt nóng những phân tử nitơ không tham gia vào phản ứng.

Oxi cũng có thể đốt cháy nhiều hợp chất hữu cơ. Những phản ứng cháy đó phát nhiệt nhiều và sinh ra ngọn lửa sáng. Tuy nhiên cũng có những phản ứng cháy xảy ra chậm trong các điều kiện thường, ví dụ như quá trình rỉ của kim loại hay quá trình thối rữa các chất hữu cơ của sinh vật.

Tất cả những phản ứng trên đây của oxi với các chất được gọi là *quá trình oxi hóa*. Quá trình đó đã được mở rộng cho những phản ứng không phải của oxi mà của đơn chất hay hợp chất khác. Như đã biết, *quá trình oxi hóa một chất nào là quá trình lấy electron của chất đó và quá trình khử là ngược lại.*

Trong môi trường axit, oxi có thế điện cực chuẩn tương đương với MnO_2 (1,23V) và ion iođat (IO_3^-, 1,19V) nhưng trong môi trường trung tính, thế đó giảm xuống gần bằng thế của ion Fe^{3+} (0,77V).

Nhiều phản ứng oxi hóa các hợp chất bằng khí O_2 đã được sử dụng trong kĩ thuật và công nghiệp, ví dụ như phản ứng cháy của axetilen trong oxi để tạo nhiệt độ cao (đèn xì), phản ứng oxi hóa SO_2 thành SO_3 để điều chế axit sunfuric, phản ứng oxi hóa NH_3 thành NO để điều chế axit nitric.

Vai trò sinh học của oxi. Oxi có một ý nghĩa hết sức to lớn về mặt sinh học. Nếu không có oxi, những động vật máu nóng sẽ chết sau vài phút. Những động vật máu lạnh kém nhạy hơn về mặt đó, nhưng không thể sống thiếu oxi được. Khi hô hấp, động vật hấp thụ khí oxi và thải khí cacbonic, còn cây xanh ban ngày hấp thụ khí cacbonic và thải khí O_2 và ban đêm lại hấp thụ O_2 và thải khí cacbonic. Chỉ một số ít sinh vật bậc thấp gọi là sinh vật yếm khí như men, một số vi khuẩn v.v... có thể tồn tại không cần đến oxi. Động vật sống ở mặt đất lấy oxi từ không khí nhờ phổi, hai lá phổi của người có một bề mặt tiếp xúc với không khí khoảng $400m^2$ và bề mặt đó luôn luôn đổi mới. Động vật ở dưới nước hấp thụ khí O_2 đã tan trong nước nhờ các khí quản hoặc nhờ trực tiếp các màng tế bào, giống như ở động vật bậc thấp.

Khi không khí tiếp xúc với máu ở phổi, oxi kết hợp với hemoglobin trong hồng cầu tạo nên oxihemoglobin là hợp chất kém bền dễ phân hủy. Trong quá trình vận chuyển của máu ở trong động vật, hợp chất đó chui qua mạch mao quản của các cơ quan trong cơ thể. Ở đó áp suất riêng của oxi rất thấp vì có nhu cầu liên tục về oxi. Trong điều kiện đó oxihemoglobin phân hủy thành hemoglobin và oxi, rồi oxi qua thành mao quản khuếch tán vào các mô tế bào. Trong các mô, oxi tham gia vào những quá trình oxi hóa chậm những chất dinh dưỡng đã được chuyển đến tế bào và sinh ra năng lượng cần thiết cho sự sống. Mỗi giờ một người lớn thở vào khoảng $0,5m^3$ không khí, cơ thể giữ lại 1/3 lượng oxi có trong không khí. Như vậy thực tế mỗi người một ngày đêm cần khoảng $0,5m^3$ oxi và thải ra khoảng $0,4m^3$ khí cacbonic.

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Oxi là nguyên tố phổ biến nhất ở trong thiên nhiên. Trong khí quyển, oxi chiếm khoảng 23% về khối lượng, trong nước 89%, trong cơ thể người ta 65%, trong cát 53%, trong đất sét 56%. Tổng cộng lượng oxi trong vỏ quả đất là 50% khối lượng hay 53,3% số nguyên tử. Oxi tự do tập trung hầu hết trong khí quyển. Không khí của khí quyển chứa nitơ (78,03% thể tích), oxi (20,93%), các khí hiếm (tỉ lệ rất bé), hơi nước và khí cacbonic (lượng biến đổi).

Tuy là nguyên tố phổ biến nhất nhưng người ta biết oxi tương đối muộn vì một thời gian rất dài không khí đã được coi là một nguyên tố. Oxi được phát hiện gần như

đồng thời vào những năm 70 của thế kỉ thứ XVIII bởi ba nhà khoa học. Prisli (J.Priestly, 1733 – 1804, người Anh) điều chế được oxi bằng cách đun nóng thủy ngân oxit (1770), Silơ (C.Scheele, 1742 – 1786, người Thụy Điển) điều chế oxi bằng cách nhiệt phân magie nitrat, diêm tiêu (1772) và Lavoaziê cũng bằng cách nhiệt phân thủy ngân oxit (1774 – 1775). Tên gọi oxi phản ảnh quan điểm không đúng của Lavoaziê cho rằng khí oxi là chất tạo nên axit. Tên La Tinh *oxygenium* là xuất phát từ các chữ Hi Lạp *oxos* là axit và *genao* là sinh ra.

Trong kĩ thuật, oxi chủ yếu được sử dụng cùng với hiđro và nhất là với axetilen trong việc tạo nhiệt độ cao để hàn và cắt kim loại. Đèn xì hiđro – oxi có nhiệt độ 2500^oC và đèn xì axetilen – oxi có nhiệt độ 3000^oC.

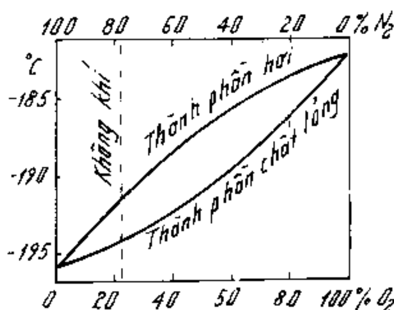
Oxi cũng được sử dụng nhiều trong ngành công nghiệp hóa học và trong y học. Ngày nay oxi được sử dụng ngày càng nhiều để cho thêm vào không khí thổi vào các lò cao luyện gang và lò luyện thép. Oxi lỏng được sử dụng trong tên lửa, động cơ phản lực và có thể trộn với rơm để làm thuốc nổ.

Trong công nghiệp, oxi cùng với hiđro có thể điều chế bằng cách điện phân nước, tuy nhiên phương pháp công nghiệp được sử dụng phổ biến là chưng cất phân đoạn không khí lỏng. Sản phẩm thu được là nitơ, oxi và các khí hiếm.

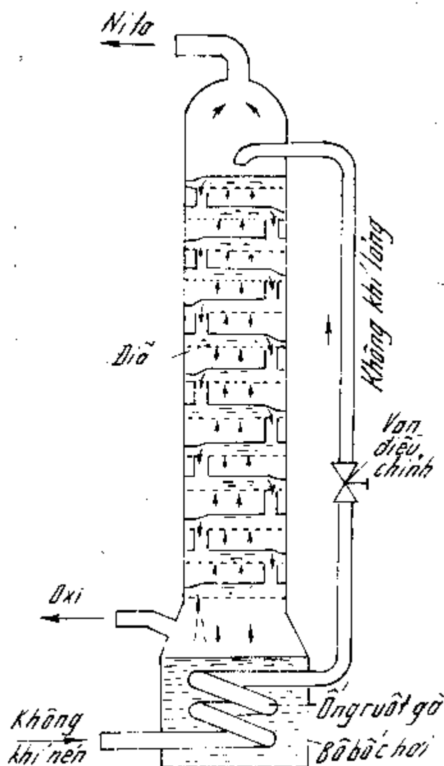
Không khí mới được hóa lỏng vào gần cuối thế kỉ 19 trong khi những khí như Cl_2, NH_3, CO_2 đã được hóa lỏng vào đầu thế kỉ bằng cách nén. Sở dĩ như vậy là vì nhiệt độ tới hạn của O_2 và N_2 đều rất thấp (-118^oC và -148^oC tương ứng), nghĩa là chỉ ở dưới những nhiệt độ đó việc dùng áp suất cao mới có tác dụng.

Trước khi hóa lỏng, không khí được làm sạch bụi, hơi ẩm và khí cacbonic. Nén không khí sạch ở áp suất 100 – 200 *atm* (trong máy nén) rồi chia làm hai phần : một phần không khí nén được làm lạnh bằng cách giảm đột ngột áp suất (trong máy làm lạnh kiểu pitông), không khí lạnh này được dùng để làm lạnh phần không khí nén còn lại (trong máy trao đổi nhiệt). Quá trình nén khí rồi dẫn khí như vậy được lặp đi lặp lại nhiều lần trong một thiết bị hoạt động liên tục làm cho không khí hóa lỏng.

Sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi của không khí lỏng vào thành phần của nó không kể đến khí hiếm được trình bày ở trên hình 6. Ở tại mỗi một

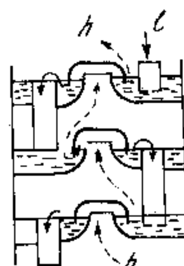


Hình 6 – Nhiệt độ sôi và thành phần của không khí lỏng



Hình 7 – Cột chưng cất phân đoạn không khí lỏng

nhiệt độ, thành phần của phần lỏng và thành phần của phần hơi là khác nhau : phần lỏng có oxi tương đối giàu hơn còn phần hơi có nitơ giàu hơn. Chẳng hạn ở -190^oC, phần lỏng chứa gần 60% oxi, phần hơi chỉ chứa 30%. Như vậy không khí càng bay hơi, phần lỏng càng có giàu oxi và nhiệt độ sôi của không khí lỏng càng tăng lên.

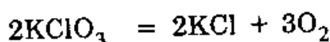


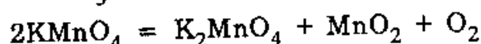
Hình 8 – Sơ đồ hoạt động của đĩa ở trong cột chưng cất

Để tách riêng oxi và nitơ ở trong không khí lỏng, người ta dùng cột chưng cất phân đoạn (hình 7). Chức năng của cột đó là tạo nên một dòng hơi (h) đi lên trên và một dòng chất lỏng (l) chảy từ trên xuống (hình 8). Nhờ cấu tạo của các "đĩa" ở trong cột chưng cất phân đoạn, dòng hơi và dòng lỏng tiếp xúc mật thiết với nhau, đảm bảo sự trao đổi thường xuyên của các phân tử. Những phân tử của chất có nhiệt độ sôi thấp hơn (ở đây là nitơ) đi nhiều vào dòng lỏng. Cột làm việc liên tục và với cột càng có nhiều đĩa, việc tách riêng hai chất càng hoàn toàn. Ở đây khí nitơ bay ra ở phía trên của cột, còn oxi lỏng chảy ra ở phía dưới.

Gần đây người ta mới tìm được một phương pháp tách oxi từ không khí. Cho không khí đi qua *"rây phân tử"* có khả năng giữ nitơ lại, hỗn hợp khí thu được chứa tới 80% oxi, có thể sử dụng ngay vào luyện kim.

Trong phòng thí nghiệm, oxi thường được điều chế bằng cách nhiệt phân những hợp chất chứa nhiều oxi và ít bền, ví dụ như $KClO_3$, $KMnO_4$:

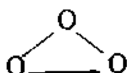

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$


$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

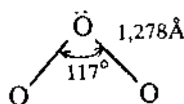
Cả hai phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 200 – 300^oC. Trong phản ứng thứ nhất cần có chất xúc tác là MnO_2 hay Fe_2O_3 hay Cr_2O_3 .

Ozon

Phân tử ozon O_3 trước đây một thời gian dài được coi là có cấu tạo vòng kín :

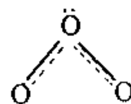


nhưng cấu tạo đó không phù hợp với momen lưỡng cực của phân tử đã xác định được.



Việc nghiên cứu cấu tạo của phân tử cho thấy phân tử O_3 không có vòng kín mà là phân tử có góc (giống như các phân tử H_2O, NO_2) :

Độ dài của liên kết O – O là 1,278Å, nghĩa là trung gian giữa độ dài của liên kết đơn O – O trong H – O – O – H là 1,49Å và của liên kết O – O trong O_2 (coi như liên kết đôi) là 1,21Å. Do đó liên kết O – O trong phân tử O_3 có một phần của liên kết kép. Phân tử O_3 có cấu tạo :



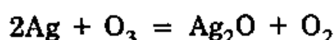
Nghĩa là trong mỗi phân tử O_3 có hai liên kết σ và một liên kết π không định chỗ.

Ở điều kiện thường, ozon là một khí có màu xanh lam nhạt và có mùi đặc biệt. Phân tử O_3 có khối lượng tương đối lớn, có cực và dễ bị cực hóa nên ozon có nhiệt độ nóng chảy ($-192,7^oC$) và nhiệt độ sôi ($-111,9^oC$) cao hơn oxi. Ozon lỏng có màu tím lam và tỉ khối là 1,71. Ozon rắn có màu tím đen. Là phân tử có cực (momen lưỡng cực $\mu = 0,52D$), ozon tan trong nước nhiều hơn oxi 15 lần.

Là chất thu nhiệt, ozon rất kém bền và dễ phân hủy nổ khi va chạm. Tuy nhiên quá trình phân hủy của ozon xảy ra rất chậm ngay ở 250°C khi không có chất xúc tác hoặc không có tia tử ngoại .

Ozon có hoạt tính hóa học cao hơn O_2 nhiều. Như đã biết O_2 có thể tương tác với hầu hết nguyên tố ở trạng thái tự do nhưng trong nhiều trường hợp những phản ứng đó xảy ra ở nhiệt độ cao, còn ozon là chất oxi hóa mạnh đến mức có thể phản ứng với nhiều chất ở trong những điều kiện mà O_2 tỏ ra trơ. Ozon có thể tương tác với bạc, thủy ngân.

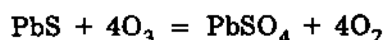
Ví dụ :



$$2Ag + O_3 = Ag_2O + O_2$$

Có thể biến sunfua thành sunfat

Ví dụ :

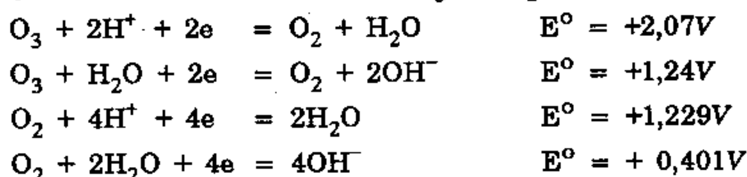


$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$$

và biến amoniac thành nitrit và nitrat.

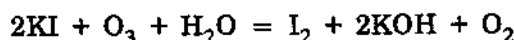
Ozon phá hủy nhanh chóng cao su, bởi vậy không nên dùng ống cao su để dẫn khí ozon. Nhiều chất hữu cơ khác, ví dụ như rượu chẳng hạn, bốc cháy khi tiếp xúc với ozon.

Ozon oxi hóa rất mạnh trong môi trường axit cũng như trong môi trường bazơ và mạnh hơn O_2. Dưới đây là thế điện cực chuẩn của O_3 và O_2 trong các môi trường :



$$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O \qquad E^o = +2{,}07V$$
$$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^- \qquad E^o = +1{,}24V$$
$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \qquad E^o = +1{,}229V$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \qquad E^o = +0{,}401V$$

Thật vậy O_2 chỉ có thể oxi hóa iođua về iot trong môi trường axit. Trong khi đó đối với O_3, phản ứng xảy ra trong môi trường bazơ :



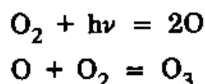
$$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$$

Phản ứng này xảy ra hoàn toàn và được dùng để định lượng ozon.

Do tính oxi hóa mạnh, ozon có thể giết chết các vi khuẩn ở trong không khí cho nên với một nồng độ rất bé ở trong khí quyển (dưới 1/1 000 000 về thể tích), ozon có ích lợi đối với sức khỏe con người, nhưng với nồng độ lớn hơn ozon trở nên có hại.

Trên thực tế người ta dùng ozon để diệt trùng nước uống ở thành phố. Ngoài ra ozon còn được sử dụng trong phản ứng ozon hóa các hợp chất hữu cơ.

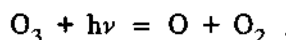
Ở mặt đất, ozon được tạo nên chủ yếu do sấm sét và do sự oxi hóa một số chất hữu cơ. Bởi vậy thường có một lượng ozon rõ rệt trong không khí ở các rừng thông và ở bờ biển ; tại những nơi này nhựa thông hay rong biển trôi dạt vào bờ bị không khí oxi hóa. Lượng chủ yếu của O_3 ở trong thiên nhiên tập trung vào các tầng cao của khí quyển (cách mặt đất khoảng 25*km*). Ở đó ozon được tạo nên do các tia tử ngoại có bước sóng nằm giữa 1600*Å* và 2400*Å* tác dụng đến O_2 :



$$O_2 + h\nu = 2O$$
$$O + O_2 = O_3$$

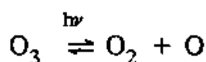
Hàng năm trong khí quyển có $1{,}6.10^{11}$ tấn O_3 được tạo nên theo phản ứng này. Chú ý rằng hàng năm tổng sản lượng khoáng sản (quặng, than, dầu mỏ v. v..) được khai thác trên toàn thế giới cũng chỉ vào khoảng 10^{11} tấn.

Những tia tử ngoại gần (nằm giữa 2400Å và 3600Å) lại làm cho O_3 phân hủy :



$$O_3 + h\nu = O + O_2$$

Như vậy có một cân bằng :

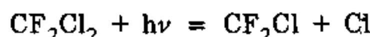


$$O_3 \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} O_2 + O$$

giữ cho nồng độ của O_3 không biến đổi ở trong tầng cao của khí quyển.

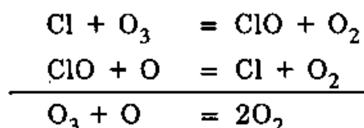
Chính nhờ lớp ozon ở các tầng cao của khí quyển có khả năng hấp thụ các tia tử ngoại gần mà đời sống của mọi sinh vật ở mặt đất không bị các tia có hại đó tiêu diệt.

Những năm gần đây, các nhà khoa học phát hiện thấy ở một số khu vực, tầng ozon của khí quyển bị bào mòn, thậm chí có chỗ bị thủng. Nguyên nhân có lẽ là do tác dụng của một số khí như freon, các oxit của nitơ. Freon là các hợp chất cloroflorocacbon, ví dụ như $CFCl_3$ và CF_2Cl_2 được dùng rộng rãi làm chất đẩy trong bình phun (bình xịt), chất gây lạnh trong tủ lạnh và máy điều hòa nhiệt độ và chất gây xốp cho chất dẻo. Freon ít tan trong nước và bền ở tầng thấp của khí quyển. Năm 1974 người ta phát hiện được rằng khi khuếch tán lên tầng cao của khí quyển (cách mặt đất khoảng 30 *km*) và dưới tác dụng của những bức xạ có bước sóng từ 1900 đến 2250 Å, freon phân hủy theo phản ứng, ví dụ :



$$CF_2Cl_2 + h\nu = CF_2Cl + Cl$$

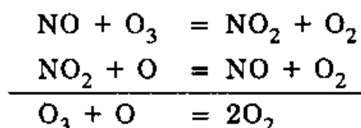
Clo nguyên tử tác dụng nhanh với O_3 tạo thành ClO rồi ClO tác dụng với O nguyên tử (do O_2 phân hủy ở độ cao đó của khí quyển) tạo nên Cl nguyên tử :



$$\begin{aligned} Cl + O_3 &= ClO + O_2 \\ ClO + O &= Cl + O_2 \\ \hline O_3 + O &= 2O_2 \end{aligned}$$

Kết quả là O_3 biến thành O_2.

Các khí NO và NO_2 có trong khí thải của máy bay phản lực tốc độ cao bay ở độ cao khoảng 20 *km* cũng phá hủy ozon. Khí NO tác dụng với ozon tạo thành NO_2 rồi NO_2 tác dụng với oxi nguyên tử (do O_2 phân hủy ở trong tầng cao của khí quyển) tạo nên NO :



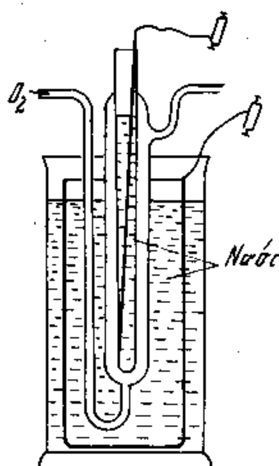
$$\begin{aligned} NO + O_3 &= NO_2 + O_2 \\ NO_2 + O &= NO + O_2 \\ \hline O_3 + O &= 2O_2 \end{aligned}$$

Như vậy Cl nguyên tử cũng như NO được coi là chất xúc tác cho quá trình phá hủy O_3.

Ba nhà khoa học được tặng giải thưởng Nobel về hóa học năm 1995 đã có công phát hiện từ những năm bảy mươi của thế kỉ này tác hại của freon và các oxit của nitơ đối với tầng ozon là Crutzen (Paul Crutzen sinh năm 1933) người Hà Lan, Molina (Mario Molina sinh năm 1943) và Raulen (Frank Rowland sinh năm 1927) người Mĩ. Tất nhiên cơ chế của việc bào mòn tầng ozon chắc chắn còn phức tạp hơn nhiều.

Người ta đang tính đến phương án dùng phương tiện khác nhau đưa những luồng ozon nhân tạo lên khí quyển để bù đắp những lỗ thủng của tầng ozon. Mặt khác việc sử dụng freon cũng được hạn chế và tiến tới bị bãi bỏ.

Những phản ứng hóa học có giải phóng oxi khi được thực hiện ở nhiệt độ thấp đều sinh ra đồng thời cả ozon.



Hình 9 – Dụng cụ điều chế ozon

Trên thực tế, người ta điều chế ozon bằng cách phóng điện êm qua khí oxi khô (hình 9). Sản phẩm thu được là một hỗn hợp của khí oxi và ozon với tỉ lệ của ozon vào khoảng 10% (về thể tích). Cho khí oxi đi qua nhiều thiết bị phóng điện êm ghép nối tiếp nhau, tỉ lệ ozon thu được sẽ cao hơn. Làm lạnh hỗn hợp của ozon và oxi bằng oxi lỏng, ozon sẽ hóa lỏng và tách ra khỏi hỗn hợp.

Oxit của các nguyên tố

Oxit trong nghĩa rộng là hợp chất của oxi với một nguyên tố khác. Oxit của các nguyên tố có bản chất rất khác nhau. Kiểu liên kết hóa học trong các oxit biến đổi từ thuần túy ion đến thuần túy cộng hóa trị

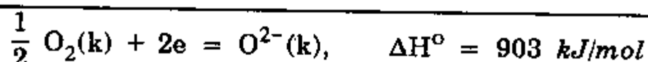
Chúng ta biết rằng sự tạo thành ion O^{2-} từ oxi phân tử tiêu tốn một năng lượng khá lớn là 903 *kJ/mol*



$$\frac{1}{2} O_2(k) = O(k), \qquad \Delta H^o = 247 \ kJ/mol$$



$$O(k) + 2e = O^{2-}(k), \qquad \Delta H^o = 656 \ kJ/mol$$



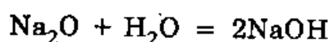
$$\frac{1}{2} O_2(k) + 2e = O^{2-}(k), \qquad \Delta H^o = 903 \ kJ/mol$$

Muốn tạo thành oxit ion cần tiêu tốn một năng lượng để làm cho nguyên tử kim loại bay hơi và ion hóa. Nhưng mặt khác nhờ năng lượng mạng lưới của oxit chứa ion O^{2-} tương đối bé (1,4Å) là rất cao cho nên nhiều oxit đều thuần túy ion và rất bền. Năng lượng mạng lưới thường lớn đến mức cho phép nguyên tử kim loại được ion hóa đến số oxi hóa cao một cách không bình thường, ví dụ như trong các oxit PrO_2, AgO v.v. Khi năng lượng mạng lưới không đủ lớn để có thể ion hóa hoàn toàn nguyên tử kim loại thì oxit được tạo nên sẽ có một mức độ cộng hóa trị đáng kể, ví dụ như BeO và B_2O_3. Còn những oxit như CO_2, các oxit của nitơ và photpho, SO_2 là những hợp chất cộng hóa trị. Ở điều kiện thường, chúng là chất khí, chất rắn hoặc chất lỏng dễ bay hơi. Ngay trong những oxit này cũng gặp số oxi hóa cao không bình thường, ví dụ như trong OsO_4, CrO_3, SO_3 chẳng hạn.

Dựa vào tính chất hóa học người ta phân chia oxit của các nguyên tố ra làm oxit bazơ, oxit axit, oxit lưỡng tính, oxit trơ...

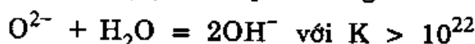
Oxit bazơ là oxit tan được ở trong nước tạo nên chất bazơ, chẳng hạn như Li_2O, Na_2O, CaO.

Ví dụ :



$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

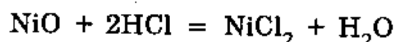
Chúng ta biết rằng bằng phương pháp Rơnghen người ta xác nhận sự tồn tại của ion O^{2-} ở trong mạng lưới tinh thể của oxit ion, nhưng ion này không thể tồn tại trong dung dịch nước mà bị phân hủy ngay theo phản ứng :



$$O^{2-} + H_2O = 2OH^- \text{ với } K > 10^{22}$$

Bởi vậy không tác dụng được với nước chỉ là những oxit không tan trong nước. Một số oxit tuy không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch axit loãng, chẳng hạn như MgO, NiO cũng được coi là oxit bazơ.

Ví dụ :



$$NiO + 2HCl = NiCl_2 + H_2O$$

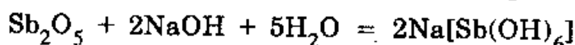
Oxit axit hay còn gọi là *anhidrit axit* là oxit tan được ở trong nước tạo thành axit, chẳng hạn như N_2O_5, SO_3, Cl_2O_7.

Ví dụ :



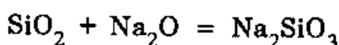
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Những oxit tuy không tan trong nước nhưng tan trong bazơ cũng được coi là oxit axit. Ví dụ như Sb_2O_5 tan trong dung dịch NaOH theo phản ứng :



$$Sb_2O_5 + 2NaOH + 5H_2O = 2Na[Sb(OH)_6]$$

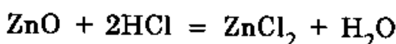
Oxit axit tác dụng với oxit bazơ tạo nên *muối*. Ví dụ như cát tan trong natri oxit nóng chảy :



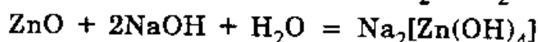
$$SiO_2 + Na_2O = Na_2SiO_3$$

Oxit lưỡng tính là oxit vừa tan được trong axit vừa tan được trong bazơ, chẳng hạn như Al_2O_3, ZnO, Cr_2O_3.

Ví dụ :



$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$



$$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$$

Những oxit không tan trong nước, trong axit và cả trong bazơ, ví dụ như N_2O, CO được gọi là *oxit trơ*.

Sơ đồ phân chia oxit của các nguyên tố điển hình trong bảng tuần hoàn được trình bày trong bảng 2.

Cách phân chia ra oxit bazơ, oxit axit và oxit lưỡng tính là dựa vào tính axit–bazơ của oxit trong dung dịch nước. Cách phân chia như vậy cũng phù hợp với cách phân chia oxit dựa vào kiểu liên kết hóa học.

Những oxit bazơ hầu hết là oxit của các kim loại kiềm và kiềm thổ. Chúng là những oxit ion. Những oxit axit là oxit của những nguyên tố không – kim loại nhẹ và có độ điện âm lớn. Chúng là những oxit cộng hóa trị. Oxit của một số kim loại và của các nguyên tố không – kim loại nặng, có độ điện âm bé thường là oxit cộng hóa trị có phân tử lớn. Chúng là những oxit bazơ yếu, oxit axit yếu hoặc oxit lưỡng tính :

Bảng 2

Tính axit tăng ; tính cộng hóa trị tăng →

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		F_2O
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_5
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5		

Oxit bazơ — Oxit lưỡng tính (Gạch chéo) — Oxit axit

← Tính bazơ tăng ; tính ion tăng.

Nhìn vào bảng ta thấy trong một chu kì, từ trái qua phải tính axit tăng lên cùng với tính cộng hóa trị của liên kết ở trong oxit và ngược lại tính bazơ giảm xuống cùng với tính ion của liên kết.

Có những nguyên tố có khả năng cho một số oxit. Trong các oxit của cùng một nguyên tố, tính axit tăng lên theo số oxi hóa. Ví dụ như CrO là oxit bazơ ; Cr_2O_3, oxit lưỡng tính và CrO_3, oxit axit.

Có cấu tạo ion, ngoài oxit bazơ còn có những oxit chứa nhiều oxi hơn và có những tính chất hóa học đặc trưng khác. Đó là peoxit, supeoxit và ozonit với số oxi hóa của oxi là -1, $-\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{3}$ tương ứng.

Peoxit là oxit có chứa ion O_2^{2-}. Ion O_2^{2-} có cấu tạo $[:\ddot{O}-\ddot{O}:]^{2-}$ và có độ dài liên kết là 1,49 Å. Các kim loại kiềm, kiềm thổ và một vài kim loại chuyển tiếp tạo nên peoxit, ví dụ như Na_2O_2, BaO_2. Peoxit của kim loại kiềm và kiềm thổ là peoxit ion còn peoxit của kim loại khác có tính chất trung gian giữa ion và cộng hóa trị.

Khác với oxit bazơ, peoxit khi tác dụng với nước hay dung dịch axit loãng giải phóng H_2O_2.

Ví dụ :



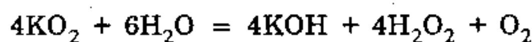
$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

Nói khác đi peoxit là muối của H_2O_2. Cũng như H_2O_2, peoxit là chất oxi hóa mạnh, nhưng với chất oxi hóa mạnh hơn, nó thể hiện tính khử :

Supeoxit là oxit có chứa ion O_2^- ở trong mạng lưới tinh thể. Ion này có cấu tạo $[:\dot{O} \overset{...}{—} \ddot{O}:]^-$ và độ dài liên kết là 1,26 Å. Các kim loại kiềm cho supeoxit, ví dụ như KO_2, RbO_2. Còn các kim loại kiềm thổ và một vài kim loại chuyển tiếp chỉ cho supeoxit tồn tại trong peoxit ở dạng dung dịch rắn.

Khác với peoxit, khi tác dụng với nước, ngoài H_2O_2 supeoxit còn giải phóng O_2.

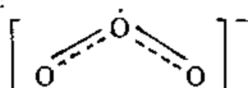
Ví dụ :



$$4KO_2 + 6H_2O = 4KOH + 4H_2O_2 + O_2$$

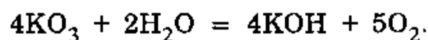
Bởi vậy supeoxit là chất oxi hóa rất mạnh.

Ozonit là oxit có chứa ion O_3^- ở trong mạng lưới tinh thể. Ion này có cấu tạo tương tự ozon nhưng thuận từ :



Người ta đã biết được ozonit của kim loại kiềm như KO_3, RbO_3, và của ion amoni NH_4O_3. Khi tác dụng với nước chúng không giải phóng H_2O_2 mà giải phóng oxi với lượng nhiều hơn.

Ví dụ :



$$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2.$$

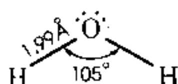
Bởi vậy ozonit là chất oxi hóa còn mạnh hơn nữa. Ở nhiệt độ thường ozonit phân hủy dần thành supeoxit và oxi.

Trên đây không nói đến peoxit, supeoxit và ozonit của các kim loại khác vì những ion kim loại đó có tác dụng cực hóa mạnh làm cho vỏ electron dễ biến dạng của các anion O_2^{2-}, O_2^- và O_3^- bị phá hủy.

Nước

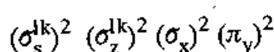
Hiđro và oxi tạo nên những hợp chất như nước (H_2O), nước oxi (H_2O_2), đihiđro trioxit (H_2O_3) và cả đihiđro tetraoxit (H_2O_4), trong đó hợp chất quan trọng nhất là nước rồi đến nước oxi :

Phân tử nước là phân tử có góc :



góc HOH bằng 105° và độ dài của liên kết O – H bằng 0,99Å.

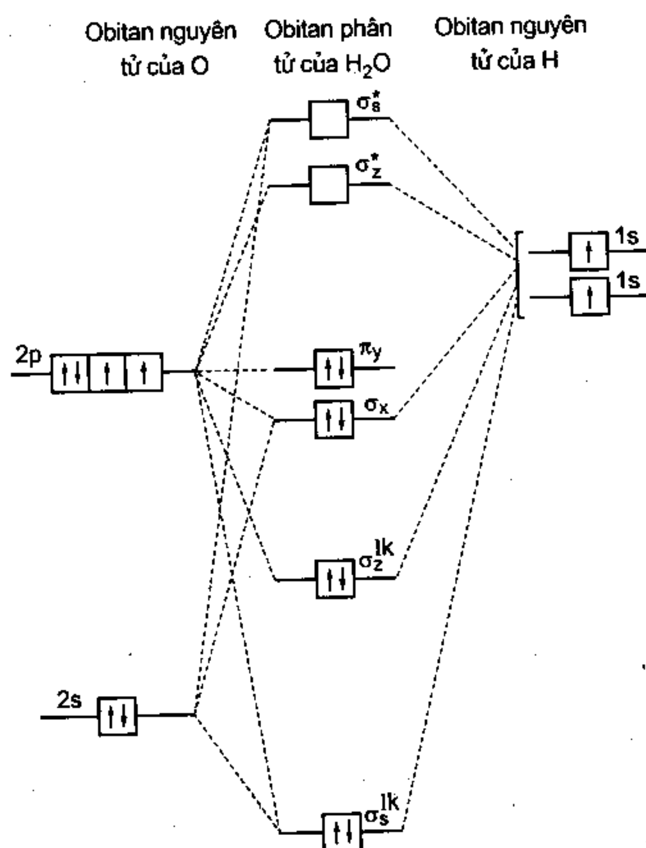
Cấu hình electron của phân tử H_2O là (Hình 10) :



$$(\sigma_s^{lk})^2\ (\sigma_z^{lk})^2\ (\sigma_x)^2\ (\pi_y)^2$$

Do có cấu tạo không đối xứng, H_2O là phân tử có cực, độ dài lưỡng cực là 0,39Å và cực tính lớn (μ = 1,84 D).

Phân tử H_2O rất bền đối với nhiệt, bắt đầu phân hủy ở 1000°C và đến 2000°C chỉ phân hủy khoảng 2%.



Hình 10 – Giản đồ năng lượng các MO trong phân tử H_2O

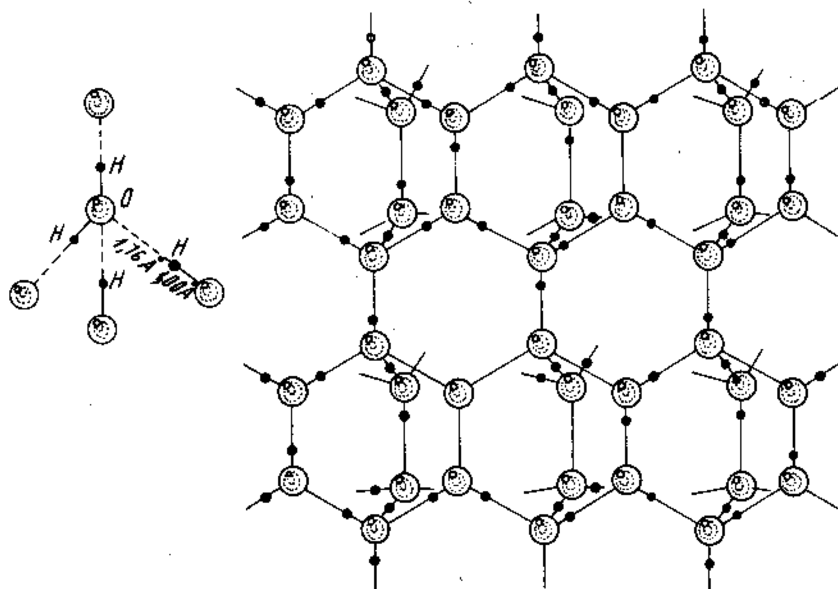
Tính chất lí học. Nước là một chất lỏng trong suốt, không màu, không mùi và không vị. Lớp nước dày có màu xanh lam nhạt.

Khối lượng của 1*ml* nước ở 4°*C* được lấy làm đơn vị của khối lượng và gọi là *gam*. Tuy nhiên khối lượng riêng của nước còn thay đổi tùy thuộc vào nguồn gốc. Nước mưa và nước do tuyết tan ra có khối lượng riêng bé hơn đơn vị, còn nước đại dương, nước kết tinh ở trong các khoáng vật và nước ở trong động thực vật có khối lượng riêng lớn hơn. Như đã biết oxi cũng như hiđro là những hỗn hợp của một vài đồng vị cho nên nước thiên nhiên có thể coi là hỗn hợp của chín loại phân tử nước có khối lượng phân tử từ 18 đến 22 : $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$, $HD^{16}O$, $HD^{17}O$, $HD^{18}O$, $D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$, $D_2^{18}O$, trong đó $H_2^{16}O$ chiếm đến 99,73% tổng số phân tử. Nước có nguồn gốc khác nhau vì chứa những tỉ lệ khác nhau của các loại phân tử nước đó cho nên có khối lượng riêng khác nhau.

Ở áp suất thường, nước có khối lượng riêng lớn nhất ở 3,98°*C*. Khi đun nóng nước lên trên nhiệt độ đó hoặc làm lạnh xuống dưới nhiệt độ đó, khối lượng riêng của nước đều giảm xuống :

Nhiệt độ, °*C*	0	4	10	15	20
Khối lượng riêng, *g/ml*	0,999866	1000000	0,999727	0,999127	0,998230

Người ta giải thích tính chất bất thường đó như sau. Bằng liên kết hiđro, các phân tử nước ở trong nước lỏng trùng hợp với nhau tạo thành những tập hợp phân tử lớn



Hình 11 – Kiến trúc tinh thể nước đá

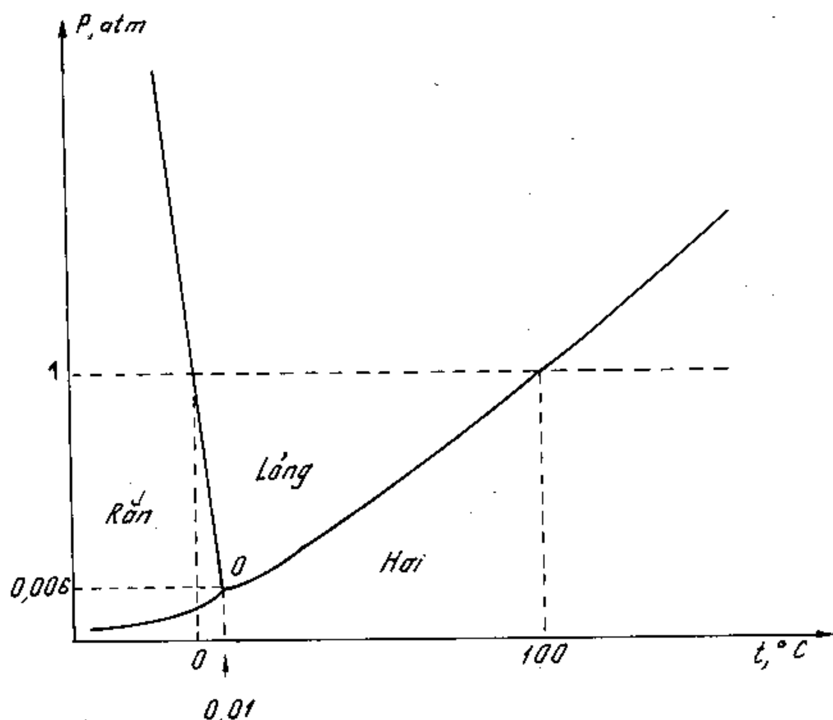
hơn. Trong tinh thể nước đá, mỗi phân tử H_2O nhờ liên kết hiđro liên kết với 4 phân tử nước tạo nên những hình tứ diện đều (Hình 11). Các phân tử H_2O không được gói ghém với nhau sít sao nên nước đá có kiến trúc khá rỗng. Khi nước đá nóng chảy, liên kết hiđro bị đứt ra một phần (khoảng 15%) và các phân tử H_2O xích lại gần nhau hơn. Do đó nước đá đã chảy nặng hơn nước đá ở 0^oC. Khi được đun nóng tiếp tục, một mặt thể tích của nước tăng lên vì khoảng cách giữa các phân tử tăng lên một cách bình thường như đối với mọi chất khác, mặt khác số liên kết hiđro bị đứt thêm và hiện tượng trùng hợp do đó giảm xuống làm cho thể tích của nước giảm xuống. Do liên quan giữa hai cách biến đổi thể tích ngược nhau như vậy nên nước có khối lượng riêng lớn nhất ở ∽ 4^oC.

Cũng vì hiện tượng trùng hợp, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của nước đều quá cao so với các hợp chất tương tự với nó như H_2S, H_2Se và H_2Te. Nếu nước đá và nước lỏng không có những phân tử trùng hợp nhờ liên kết hiđro giống như H_2S, H_2Se v.v... thì nhiệt độ nóng chảy phải vào khoảng -100^oC và nhiệt độ sôi khoảng -80^oC. Tuy nhiên người ta vẫn dựa vào nhiệt độ nóng chảy (0^oC), và nhiệt độ sôi ở áp suất thường (100^oC) của nước để xây dựng *thang nhiệt độ bách phân Celsius* (viết tắt là nhiệt độ *C*).

Ở nhiệt độ $0{,}01^oC$ và áp suất hơi 0,006 *atm*, nước có thể tồn tại đồng thời dưới ba trạng thái : nước đá, nước lỏng và hơi nước. Nhiệt độ đó gọi là *điểm ba* của nước, trên giản đồ trạng thái của nước, trình bày trong hình 12, điểm ba đó là điểm O.

Khi tăng nhiệt độ hay áp suất, trong cân bằng sẽ chỉ có nước lỏng và hơi nước và khi giảm, chỉ có nước đá và hơi nước. Ở điểm ba 0 có cân bằng giữa trạng thái rắn và trạng thái lỏng cho nên điểm ba 0 là nhiệt độ nóng chảy của nước đá. Nhưng điểm 0 không phải là nhiệt độ nóng chảy của nước đá ở áp suất thường. Qua giản đồ ta thấy nhiệt độ nóng chảy cũng biến đổi theo áp suất bên ngoài. Như đã biết nước đá có thể tích hơi lớn hơn nước lỏng, theo nguyên lí Lơ Satơliê, khi tăng áp suất trên nước đá, cân bằng chuyển dịch về phía làm giảm thể tích, nghĩa là nước đá sẽ nóng chảy thành

nước lỏng. Bởi vậy ở áp suất cao, nhiệt độ nóng chảy của nước đá hạ xuống. Ví dụ như dưới áp suất thường (1 *atm*), nước đá nóng chảy ở 0°C, dưới áp suất 2115 *atm*, ở - 22°*C*. Tuy nhiên ở áp suất trên 2115 *atm* nhiệt độ nóng chảy của nước đá tăng lên. Ví dụ như dưới áp suất 40.000 *atm*, nhiệt độ đó là 192°*C*. Sở dĩ như vậy là vì ở những áp suất rất cao đó đã xuất hiện những dạng tinh thể khác của nước đá.



Hình 12 – Giản đồ trạng thái của nước.

Nước có nhiệt dung riêng lớn nhất so với mọi chất lỏng và chất rắn. Lượng nhiệt cần thiết để đun nóng 1 *ml* nước từ 14,5°*C* lên đến 15,5°*C* được dùng làm đơn vị nhiệt gọi là *calo*. Nhờ có nhiệt dung lớn, nước có vai trò rất quan trọng trong việc điều hòa khí hậu ở Quả Đất.

Nước là dung môi quan trọng nhất trong thiên nhiên và trong kĩ thuật. Là phân tử có cực, nước có khả năng hòa tan nhiều chất, chất điện li cũng như chất không điện li. Những chất điện li như axit, bazơ và muối khi tan trong nước phân li thành ion. Nhiều phản ứng hóa học xảy ra trong môi trường nước, quan trọng nhất là những phản ứng sinh hóa học xảy ra ở trong cơ thể sinh vật.

Do sự tạo thành liên kết hiđro giữa các phân tử H_2O, nước có sức căng bề mặt lớn hơn hầu hết chất lỏng khác. Sức căng bề mặt của nước có thể giảm xuống khi có thêm những chất gây ướt như xà phòng hay chất tẩy rửa. Xà phòng và chất tẩy rửa là *chất hoạt động bề mặt*. Khi được thêm vào những giọt nước nằm trên một bề mặt trơn, chất tẩy rửa cản trở sự tạo thành liên kết hiđro giữa các phân tử nước. Kết quả là sức căng bề mặt của nước giảm xuống, những giọt nước bị méo xẹt và nước chảy trải ra.

Phân tử các chất tẩy rửa thường có hai đầu có tính chất khác nhau. Đầu ion (nhóm – COONa hay – SO_3Na) cho phép chất tẩy rửa tan trong nước và đầu không có cực (gốc hữu cơ – R) có thể hòa tan dầu mỡ là những chất không có cực. Nhờ vậy dầu mỡ và những vết bẩn ở trên quần áo khi giặt có thể gắn kết với đầu không cực của phân tử chất tẩy rửa và được nước cuốn đi.

Tính chất hóa học Về mặt hóa học nước là hợp chất rất có khả năng phản ứng. Nó kết hợp với nhiều oxit của các nguyên tố và với các muối, tương tác được với nhiều nguyên tố. Chính quá trình nước hòa tan các chất, như đã biết là quá trình hiđrat hóa

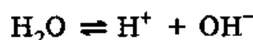
các chất đó. *Hiđrat hóa* là một phản ứng quan trọng đặc biệt trong các loại phản ứng hóa học. Đối với *những hợp chất điện li, quá trình hiđrat hóa xảy ra là nhờ tương tác tĩnh điện giữa ion với phân tử lưỡng cực H_2O hoặc nhờ liên kết cho nhận giữa ion với phân tử H_2O có cặp electron tự do ở nguyên tử oxi.* Đối với *những hợp chất không điện li và kém điện li mà trong phân tử có nhóm OH như các axit yếu, các hợp chất hữu cơ như rượu, đường, quá trình hiđrat hóa xảy ra được là nhờ liên kết hiđro giữa nhóm OH với phân tử H_2O.*

Những chất tan trong nước, khi kết tinh từ dung dịch nước thường kèm theo một số phân tử nước được gọi chung là *hiđrat tinh thể*. Khi để trong không khí có những hiđrat tinh thể hút thêm hơi nước của khí quyển biến thành dung dịch (hiện tượng này được gọi là *sự chảy rữa*). Có những hiđrat mất nước kết tinh biến thành chất bột mịn *(sự lên hoa)* và có những hiđrat không biến đổi. Nguyên nhân của những hiện tượng này là do tương quan giữa áp suất của hơi nước trong không khí với những áp suất hơi bão hòa của hiđrat tinh thể và của dung dịch bão hòa của hiđrat. Để làm ví dụ ta xét áp suất hơi (*mmHg*) của một vài hiđrat tinh thể và dung dịch bão hòa.

	Hiđrat	Dung dịch bão hòa
$CaCl_2.6H_2O$	2,5	7,5
$CuSO_4.5H_2O$	5,1	16
$Na_2SO_4.10H_2O$	15,3	16,6

Trong những ngày bình thường, khi áp suất hơi nước của khí quyển là 14 *mmHg* chẳng hạn, hexahiđrat canxi clorua sẽ chảy rữa vì áp suất hơi của dung dịch bão hòa của nó bé hơn áp suất của hơi nước trong khí quyển. Nó hấp thụ hơi nước của khí quyển cho đến khi tạo nên dung dịch có áp suất hơi bằng áp suất hơi nước trong khí quyển. Ngược lại đecahiđrat natri sunfat mất nước biến thành muối khan Na_2SO_4 vì áp suất hơi của đecahiđrat lớn hơn áp suất hơi nước trong khí quyển. Như vậy đecahiđrat sẽ lên hoa. Còn pentahiđrat đồng sunfat vẫn bền trong không khí vì nó có áp suất hơi thấp hơn và dung dịch bão hòa của nó có áp suất hơi cao hơn áp suất hơi nước trong khí quyển. Trong những ngày giá lạnh, khi áp suất hơi nước trong khí quyển rất thấp hiđrat canxi clorua không chảy rữa. Trong những ngày hè ẩm ướt, đecahiđrat natri sunfat sẽ không lên hoa.

Nước có khả năng phân hủy nhiều muối, phản ứng phân hủy đó gọi là *phản ứng thủy phân*. Thực chất của phản ứng thủy phân, như đã biết là tương tác giữa các ion của muối với ion H^+ và OH^- làm chuyển dịch cân bằng phân li của H_2O :



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Có những muối bị thủy phân hoàn toàn như các hiđrua, nitrua, photphua, cacbua của nhiều kim loại ; một số bị thủy phân gần hoàn toàn như các clorua của axit hữu cơ và một số khác bị thủy phân có giới hạn như các este và muối của axit yếu hay bazơ yếu.

Ở trong nước, oxi có số oxi hóa −2 và hiđro có số oxi hóa +1 cho nên nước vừa có tính oxi hóa vừa có tính khử. Những chất oxi hóa mạnh và những chất khử mạnh không thể tồn tại ở trong nước mà phân hủy nước giải phóng oxi hoặc hiđro. Những chất oxi hóa trung bình và chất khử trung bình thường cho phản ứng thuận nghịch với nước ở nhiệt độ cao. Trong các chất oxi hóa, chỉ flo cho phản ứng hoàn toàn với nước ở nhiệt độ thường còn các halogen khác cho phản ứng thuận nghịch. Trong các chất khử, photpho, cacbon, silic và bo cho phản ứng không hoàn toàn khi đun nóng. Những kim loại kiềm và kiềm thổ phản ứng mạnh với nước ở nhiệt độ thường hoặc nhiệt độ thấp. Bột magie và bột nhôm đang cháy sẽ tiếp tục cháy trong hơi nước ở 100°*C*. Những kim

loại như Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Cr cho phản ứng thuận nghịch ở nhiệt độ vào khoảng 500°C. Thiếc và chì thực tế không phản ứng, thủy ngân và các kim loại quý không tác dụng với nước ở bất kì nhiệt độ nào.

Ngoài ra nước còn là chất xúc tác, cho một số khá lớn phản ứng. Ví dụ như khi không có mặt hơi nước, khí NO không kết hợp với O_2 tạo thành NO_2, sắt kim loại không tác dụng với clo tạo thành $FeCl_3$. Nước cũng tự xúc tác cho quá trình tổng hợp nước từ các nguyên tố.

Gần đây người ta trộn nước với nhiên liệu lỏng trong bộ điện kháng siêu âm đã thu được một nhũ tương cháy được, gồm 70% dầu hỏa và 30% nước. Nhũ tương đó cháy nhanh và cháy hoàn toàn. Như vậy nếu thay không khí bằng nước để đốt cháy nhiên liệu trong các động cơ thì giảm được lượng oxit nitơ ở trong khí thải ra và do đó giảm được sự ô nhiễm của không khí.

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp tinh chế. Nước là hợp chất phổ biến nhất ở trong thiên nhiên. Ba phần tư bề mặt của Quả Đất được nước bao phủ. Nó tập trung chủ yếu vào đại dương và biển. Ngoài ra nước còn có ở trong khí quyển, ở trong đất và là một cấu tử chính của tế bào sinh vật. Hơn 70% khối lượng của người ta là nước. Như vậy nước là một thức ăn cần thiết cho sinh vật. Mỗi ngày trung bình mỗi người cần khoảng 2,5 đến 4*l* nước để cung cấp cho cơ thể. Khi bị mất từ 10 đến 20% lượng nước có trong cơ thể, động vật có thể chết.

Nước cũng có một tầm quan trọng như vậy đối với công nghiệp. Nguyên nhân là ở chỗ một mặt nước có trữ lượng rất lớn và giá rẻ nhưng mặt khác là vì những tính chất lí hóa của nó. Trong các ngành công nghiệp người ta dùng nước để làm nguyên liệu ban đầu, dung môi, chất rửa, chất làm lạnh v.v... Vài con số dưới đây nói lên mức độ tiêu thụ nước : để tinh chế 150*l* dầu mỏ cần dùng khoảng 3000*l* nước, để sản xuất 1 tấn thép cần khoảng 25000*l* nước và 1 tấn giấy, khoảng 100.000*l* nước.

Nước tinh khiết nhất ở trong thiên nhiên là *nước mưa* và *tuyết* nhưng chúng cũng chứa một số khí tan được và những chất khác có ở trong khí quyển như O_2, N_2, CO_2, các muối amoni nitrat, nitrit và cacbonat, những dấu vết của các chất hữu cơ, bụi. Nước mưa rơi xuống mặt đất, thấm qua những lớp thấm nước như đất, cát đi đến lớp không thấm nước như đất sét sẽ tạo nên hồ nước ngầm. Tùy theo những điều kiện địa hình của địa phương, *nước ngầm* có thể hoặc xuất hiện trên mặt đất dưới dạng nguồn nước hay giếng phun tạo thành sông hoặc chảy vào các giếng nước do người đào. Thành phần hóa học của nước ngầm phụ thuộc vào những lớp đất mà nó đã đi qua và vào thời gian tiếp xúc với các lớp đó.

Nước sông chứa nhiều tạp chất và với lượng nhiều hơn so với nước ngầm. Ngoài các khí tan được của khí quyển như O_2, N_2, CO_2 trong nước sông còn có các muối cacbonat, sunfat, clorua của một số kim loại như canxi, magie và natri, các chất hữu cơ, một ít chất vô cơ ở dạng lơ lửng. Nước chứa một lượng lớn muối của canxi và magie gọi là *nước cứng*.

Nước khoáng là nước của những nguồn đi qua các lớp đất đá khác nhau và hòa tan một lượng lớn chất rắn, chất khí, trong đó có cả những chất tương đối ít gặp. Chất tan đó có thể là muối clorua, sunfat, sunfua, hidro cacbonat của kim loại natri, liti, magie, sắt hay cả khí H_2S. Những nước khoáng này thường được sử dụng làm đồ uống và để chữa một số bệnh nhất định. Trong một số trường hợp nước khoáng có thể nóng tới 100°C cho nên càng chứa những lượng lớn các muối tan. Ở nước ta có đến hàng trăm mạch suối nước khoáng. Những mạch nước khoáng có tiếng là suối Mĩ Lâm (Tuyên Quang) suối Kênh gà (Ninh Bình) suối Vĩnh Hảo (Thuận Hải) và suối Đăng Gun (Lâm

Đồng). Bệnh viện điều dưỡng ở Mĩ Lâm sử dụng nước suối Mĩ Lâm (nóng 58 – 61°C) để chữa bệnh.

Nước đại dương có thành phần hầu như không biến đổi. Nó chứa khoảng 35g muối trong 1*l* nước trong đó có 27 *g* muối ăn. Ngoài muối ăn, ở trong nước đại dương còn có những ion Mg^{2+}, K^+, Br^-, SO_4^{2-}..., một lượng rất bé của iot và các kim loại nặng.

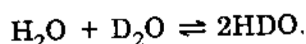
Nước là hợp chất sẵn có trong thiên nhiên nhưng luôn luôn chứa một số tạp chất cho nên trên thực tế người ta không đặt vấn đề điều chế mà chỉ tinh chế nước. Tùy theo những nhu cầu khác nhau nước thiên nhiên được tinh chế với những mức độ khác nhau.

Nước sinh hoạt và nước dùng trong công nghiệp thực phẩm cần phải trong suốt, không màu, không mùi, có vị dễ chịu, không chứa các tạp chất hữu cơ, nhất là các vi khuẩn và lượng các muối vô cơ, thường có ở trong nước không vượt quá 0,5 *g* trên 1*l*. Để làm nước sinh hoạt, người ta loại các tạp chất không tan lơ lửng trong nước sông bằng cách dùng nhôm sunfat đánh trong nước rồi lọc nước qua lớp cát dày. Nhôm sunfat bị nước thủy phân tạo thành kết tủa bông. Kết tủa này kéo các chất lơ lửng ở trong nước lắng xuống nhanh chóng. Sau khi đã lọc, nước được sát trùng bằng Cl_2, O_3 hoặc tia tử ngoại.

Nước dùng trong công nghiệp với mục đích rửa sạch hay làm lạnh có thể lấy trực tiếp từ sông mà không cần phải xử lí. Nhưng nước dùng cho nồi hơi hoặc các kĩ thuật khác phải là *nước mềm,* nghĩa là được loại sạch muối canxi hoặc tất cả các muối vô cơ có trong nước. Người ta thường *làm mềm nước* thiên nhiên bằng phương pháp trao đổi ion (xem nước cứng)

Nước dùng trong các phòng thí nghiệm (và một số nhà máy hóa chất) phải tinh khiết. Muốn có nước tinh khiết người ta thường chưng cất nước. Khi chưng cất, cho thêm dung dịch $KMnO_4$ (trong môi trường axit hoặc kiềm) vào nước để phá hủy các tạp chất hữu cơ có trong nước. Phần nước cất thu được lúc ban đầu còn chứa các khí tan, cho nên được bỏ đi và chỉ hứng lấy những phần sau. Bằng những nhựa trao đổi ion thích hợp, người ta có thể thu được nước tinh khiết như nước cất. *Nước cất* thu được khi chưng cất hay nước cất đựng trong dụng cụ bằng thủy tinh cũng có thể bị dây bẩn bởi các tạp chất do thủy tinh tan ra. Vì vậy trong những trường hợp cần dùng nước có độ tinh khiết cao hơn, người ta phải cất lại vài lần nước đã cất. Dụng cụ dùng để chưng cất cũng như để đựng nước cất nhiều lần cần phải làm bằng thạch anh, thiếc hoặc bạc.

Nước nặng. Nước nặng là những dạng khác của nước, trong đó hiđro thường được thế bằng đơteri như HDO và D_2O. Tỉ lệ D : H trong nước sông và nước hồ ít biến động và là khoảng 1 : 6800 ; trong nước biển gần 1 : 5606. Giữa ba dạng của nước có một cân bằng động :



$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO.$$

Vì vậy khi hàm lượng của D ở trong nước là bé, chẳng hạn như trong nước thiên nhiên, nước nặng tồn tại hầu như hoàn toàn dưới dạng phân tử HDO và khi hàm lượng đó lớn, dưới dạng phân tử D_2O.

Về tính chất vật lí, nước nặng khác nhiều với nước thường. Chẳng hạn như nước nặng có nhiệt độ nóng chảy là 3,81°C và nhiệt độ sôi là 101,43°C, khối lượng riêng lớn hơn nước thường 10,77%. Độ tan của đa số chất ở trong nước nặng bé hơn rất nhiều so với ở trong nước thường. Ví dụ như ở 25°C độ tan của KCl bé hơn 8,8%, của $K_2Cr_2O_7$, 27% và của $PbCl_2$, 36%. Nước nặng không duy trì sự sống của động vật và thực vật.

Về tính chất hóa học, nước nặng rất giống với nước thường, nhưng một số phản ứng xảy ra ở trong nước nặng hoặc được tăng lên hoặc bị chậm lại.

Nước nặng được sử dụng chủ yếu để làm chất làm chậm nơtron trong các lò phản ứng hạt nhân hoặc làm nguồn điều chế đoteri dùng cho các phản ứng nhiệt – nhân.

Người ta tách nước nặng ra khỏi nước thường bằng phương pháp điện phân. Khi điện phân nước thường, H_2 thoát ra nhanh hơn D_2 sáu lần nên nồng độ của H_2O giảm xuống và cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành D_2O. Điện phân lâu dài một lượng lớn nước rồi chưng cất phần còn lại sau khi điện phân, người ta có thể tách ra được nước nặng D_2O gần như tinh khiết. Từ một tấn nước thường người ta có thể tách ra khoảng 10*ml* nước nặng với độ tinh khiết 99,99%. Hiện nay nước nặng đã được sản xuất ở quy mô công nghiệp.

Sự gây ô nhiễm môi trường nước

Nước đã được sử dụng rồi trong sinh hoạt và trong công nghiệp được gọi là *nước thải*. Nước thải thoát ra từ nhà ở, bệnh viện và nhà máy chảy qua một hệ thống cống rãnh thoát nước đi đến trung tâm xử lí nước thải. Nước thải của bệnh viện và của những nhà máy có sử dụng hóa chất bắt buộc phải được xử lí riêng trước khi đổ vào cống thoát nước của thành phố. Tại trung tâm xử lí nước thải của thành phố, các chất thải được loại bỏ trước khi nước đổ ra sông.

Vật liệu thải có trong nước thải bao gồm những chất thải sinh học sinh ra từ dân cư, chất thải thực phẩm từ nhà bếp, chất thải công nghiệp từ nhà máy bao gồm các hóa chất và chất thải nông nghiệp từ trang trại bao gồm phân bón, thuốc trừ sâu. Ngay sau khi đã được xử lí nhiều chất thải đó còn có thể ở lại trong nước đổ ra sông. Nếu chất thải có lượng bé và có thể bị phá hủy bởi những vi sinh vật sống trong nước sông thì sông có khả năng tự làm sạch. Nhưng với lượng lớn thì hậu quả sẽ rất nghiêm trọng.

Những chất thải hữu cơ là thực phẩm của vi sinh vật sống trong nước nên khi có nhiều thực phẩm đó, vi sinh vật phát triển với tốc độ cao hơn bình thường. Vi sinh vật vừa tiêu thụ chất thải vừa tiêu thụ khí oxi tan trong nước. Khi lượng oxi bị tiêu thụ quá nhanh, lượng oxi từ không khí không kịp tan bù vào thì những sinh vật cần oxi để sống sẽ chết. Những sinh vật đó là cá và những vi sinh vật phân hủy chất thải. Những vi sinh vật dùng oxi tan để phân hủy chất thải thành vật liệu vô hại được gọi là *vi sinh vật hiếu khí*. Chúng có thể sống sót nếu nước sông vẫn sạch và lành. Nhưng nếu chúng chết vì thiếu oxi, những vi sinh vật khác, được gọi là *vi sinh vật yếm khí* sẽ chớp thời cơ phân hủy những chất thải còn lại thành những sản phẩm hôi thối và đôi khi độc hại. Như vậy nước càng bị ô nhiễm thêm.

Phân bón dùng trong nông nghiệp gây hậu quả còn nghiêm trọng hơn đối với nước. Những phân bón chứa nitrat và photphat (bột giặt cũng chứa photphat) là thực phẩm của rong tảo. Hàm lượng cao của các chất đó ở trong nước làm cho rong tảo phát triển rất mạnh, nước trở nên có màu xanh bẩn và sông hồ dễ bị tắc nghẽn. Đó là hiện tượng *phì dinh dưỡng* (eutrophication). Những lớp rong tảo sống ở gần mặt nước cản trở ánh sáng Mặt Trời đi tới những lớp rong tảo sống ở phía dưới hạn chế quá trình quang hợp, lượng oxi tan trong nước không được bổ sung và rong tảo chết. Kết quả là ao hồ biến thành đầm lầy. Mặt khác sự mục nát của rong tảo chết đòi hỏi một lượng oxi rất lớn vì những vi sinh vật sống trong nước cố tiêu thụ chúng. Những sinh vật cần oxi để sống có thể chết.

Trong nước những thuốc trừ sâu thường khó phân hủy thành sản phẩm vô hại nên dễ tập trung vào tôm cá rồi vào con người và gây ra bệnh tật.

Chất thải công nghiệp có hai tác hại đối với nước sông : là chất độc đối với sinh vật sống trong nước và đòi hỏi một lượng lớn oxi tan để vi sinh vật phân hủy chất thải.

Xử lí nước thải

Để bảo vệ môi trường nước, con đường duy nhất là xử lí nước thải trước khi cho nước thoát ra sông. Quá trình xử lí nước thải thường gồm ba giai đoạn :

Giai đoạn một : cho nước thải chảy qua những máng chắn hay máng lọc để loại bỏ những hạt lớn của chất rắn không tan, rồi chảy chậm vào bể lắng để những hạt nhỏ lắng xuống, vớt bọt nổi trên mặt nước và cuối cùng là clo hóa nước. Giai đoạn xử lí này cho phép loại bỏ khoảng 30% chất gây ô nhiễm nước.

Hiện nay kết quả xử lí nước thải được đánh giá bằng chỉ số *nhu cầu oxi sinh hóa học* BOD (chữ viết tắt của cụm từ tiếng Anh biochemical oxygen demand). Chỉ số BOD chỉ lượng oxi mà vi sinh vật ở trong nước thải cần dùng để phân hủy chất thải trong điều kiện hiếu khí. Đối với nước thải sinh hoạt, chỉ số BOD là 200 *mg/l*, nghĩa là vi sinh vật trong nước thải cần dùng 200 *mg* oxi để phân hủy chất thải có trong 1 *l* nước thải ở điều kiện hiếu khí. Nếu thực hiện tốt giai đoạn một, chỉ số BOD của nước thải còn lại khoảng 140 *mg/l*.

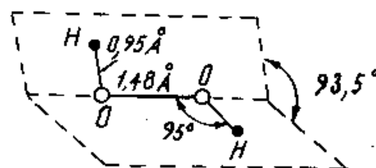
Giai đoạn hai : làm thoáng nước thải khi có mặt một lượng lớn vi sinh vật. Bằng cách này vi sinh vật sẽ biến những chất thải tan thành những chất vô cơ bền hơn. Cho nước đã xử lí ở giai đoạn một đi qua bể lớn được làm thoáng bằng thổi không khí khi cho thêm một lượng bùn đặc. Bùn đặc lấy được trong các giai đoạn xử lí nước thải chứa những vi sinh vật và chất vô cơ. Trong quá trình làm thoáng này, vi sinh vật tiêu thụ chất thải tạo nên nhiều bùn hơn. Bùn này chảy sang bể lắng và lắng xuống còn nước chảy đi. Giai đoạn xử lí thứ hai cho phép tách được lượng chất thải từ 80 đến 90% BOD, nghĩa là nước thải sinh hoạt sau giai đoạn này có chỉ số BOD từ 20 đến 40 *mg/l*.

Giai đoạn ba : thường chỉ được thực hiện ở một số ít trung tâm xử lí nước thải. Đây là quá trình xử lí sinh, hóa và lí học nước thải để loại bỏ những chất dinh dưỡng như photphat và nitrat, những chất thải công nghiệp như ion kim loại nặng và những hóa chất hữu cơ không bị vi sinh vật phân hủy khi hàm lượng của những chất thải đó vượt giới hạn cho phép.

Hiđro peoxit hay nước oxi (H_2O_2)

Phân tử H_2O_2 có cấu tạo gấp khúc :

Độ dài của liên kết O – O là 1,48Å, của O – H là 0,95Å và năng lượng của liên kết O – O là 217,5 *kJ/mol*, của liên kết O – H là 376,5 *kJ/mol*. Do phân tử không đối xứng nên H_2O_2 có cực tính lớn. Ở trạng thái hơi, không có hiện tượng trùng hợp phân tử, nhưng ở trạng thái lỏng, hiện tượng trùng hợp nhờ liên kết hiđro xảy ra mạnh hơn so với nước.



Ở điều kiện thường, hiđro peoxit tinh khiết là một chất lỏng không màu có vị kim loại, sánh như nước đường, sôi ở 152,1°*C* và hóa rắn ở –0,89°*C*. Nó là dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất. Giống với H_2O, nó cũng có thể tạo nên các peoxihiđrat giống các hiđrat, chẳng hạn như $K_2CO_3.3H_2O_2$, $CaO_2.2H_2O_2$. Nó tan trong nước theo bất cứ tỉ lệ nào nhờ tạo nên liên kết hiđro giữa H_2O_2 và H_2O. Từ dung dịch, nó tách ra dưới dạng hiđrat tinh thể $H_2O_2.2H_2O$ không bền (nhiệt độ nóng chảy – 52°*C*). Trong phòng

thí nghiệm, người ta thường dùng những dung dịch H_2O_2 3% và 30%. Dung dịch 30% H_2O_2 có tên gọi là *pehidrol*.

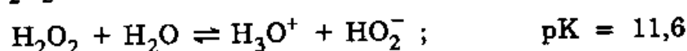
Hiđro peoxit rất tinh khiết là tương đối bền, nhưng khi có lẫn những tạp chất như các kim loại nặng và ion của chúng hoặc khi đun nóng hay khi bị chiếu sáng, nó phân hủy mạnh và có thể gây nổ :



$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \qquad \Delta H^o = -\ 98{,}74\ kJ/mol.$$

Bởi vậy hiđro peoxit và dung dịch của nó thường được bảo quản ở chỗ râm mát và tối. Để làm bền, người ta cho thêm những chất ức chế như axit photphoric hay axit sunfuric. Ngược lại dung dịch kiềm thúc đẩy nhanh quá trình phân hủy H_2O_2.

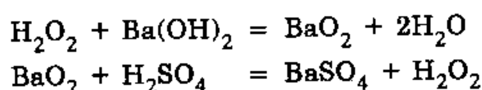
Dung dịch loãng của H_2O_2 có tính axit mạnh hơn nước :



$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^- \ ; \qquad pK = 11{,}6$$

Khi tương tác với dung dịch kiềm mạnh, nó cho peoxit và ngược lại khi cho peoxit tác dụng với axit, H_2O_2 được giải phóng.

Ví dụ :

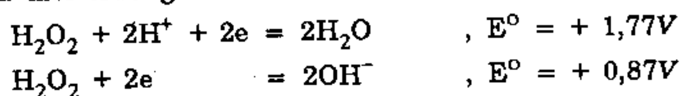


$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 = BaO_2 + 2H_2O$$
$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Điều đó chứng tỏ rằng BaO_2 là muối của axit H_2O_2.

Oxi ở trong H_2O_2 có mức oxi hóa −1, làm cho H_2O_2 vừa có khả năng oxi hóa vừa có khả năng khử.

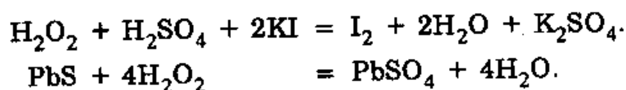
Qua thế điện cực của H_2O_2 ở trong dung dịch, ta thấy nó là chất oxi hóa mạnh cả trong môi trường axit và môi trường kiềm :



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O \qquad , E^o = +\ 1{,}77V$$
$$H_2O_2 + 2e = 2OH^- \qquad , E^o = +\ 0{,}87V$$

Trong đa số trường hợp, phản ứng oxi hóa của H_2O_2 trong môi trường axit xảy ra chậm và trong môi trường kiềm xảy ra nhanh. Nó có thể oxi hóa được I^- thành I_2, sunfua thành sunfat, asenơ thành asenic v.v...

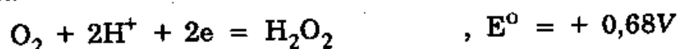
Ví dụ :



$$H_2O_2 + H_2SO_4 + 2KI = I_2 + 2H_2O + K_2SO_4.$$
$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O.$$

Phản ứng thứ nhất có thể dùng để định lượng H_2O_2. Phản ứng thứ hai được dùng để phục hồi lại các bức tranh cổ vẽ bằng bột "trắng chì" [$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$] lâu ngày bị đen lại vì muối chì đã tác dụng với các vết khí H_2S ở trong khí quyển tạo thành PbS màu đen. Dưới tác dụng của H_2O_2, PbS màu đen biến thành $PbSO_4$ màu trắng.

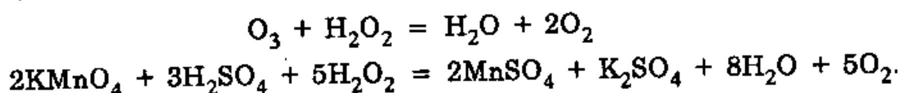
Đồng thời H_2O_2 cũng là chất khử :



$$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2 \qquad , E^o = +\ 0{,}68V$$

Tính khử đó thể hiện khi tác dụng với những chất oxi hóa mạnh như O_3, $KMnO_4$, Cl_2...

Ví dụ :



$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$$
$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Phản ứng thứ hai có thể dùng để định lượng H_2O_2.

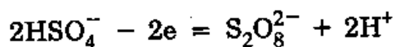
Nghiên cứu phản ứng oxi hóa H_2O_2 trong dung dịch nước bởi MnO_4^-, Cl_2 v.v... và phản ứng phân hủy dưới tác dụng của các chất xúc tác như Fe^{3+}, MnO_2, người ta thấy rằng O_2 được giải phóng là hoàn toàn của phân tử H_2O_2 chứ không phải của H_2O. Điều đó chứng tỏ rằng liên kết O – O trong H_2O_2 không bị đứt ra mà anion $[O - O]^{2-}$ mất electron.

Tất cả những công dụng trong thực tế của H_2O_2 đều dựa vào tính không bền và tính oxi hóa mạnh của nó. Dung dịch H_2O_2 3% được dùng để sát trùng trong y học (súc cuống họng, rửa vết thương). Phần lớn H_2O_2 được dùng để làm chất tẩy trắng len, lụa, rơm rạ, giấy, mây tre, lông v.v... Ưu điểm của nó là khi dùng dung dịch nồng độ không lớn, nó tẩy trắng các chất màu nhưng không làm hư hỏng vật liệu được tẩy. Cần chú ý rằng giấy, mạt cưa và các chất dễ cháy sẽ bốc cháy khi tiếp xúc với dung dịch H_2O_2 có nồng độ 65% trở lên. Dung dịch H_2O_2 đậm đặc (trên 80%) được dùng để làm chất oxi hóa nhiên liệu của động cơ phản lực. Trong công nghiệp hóa học, dung dịch H_2O_2 cũng được dùng làm chất oxi hóa. Dựa vào phản ứng phân hủy của nó, người ta dùng H_2O_2 để làm chất tạo bọt trong ngành sản xuất các vật liệu xốp.

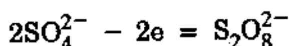
Trong thiên nhiên, H_2O_2 được tạo nên dưới dạng một sản phẩm của quá trình oxi hóa nhiều chất bởi oxi của không khí. Trong nước mưa và trong dịch của một số cây cũng có những vết H_2O_2.

Trong công nghiệp người ta điều chế H_2O_2 bằng phương pháp điện phân và phương pháp antraquinol.

Trong phương pháp thứ nhất, người ta điện phân ở nhiệt độ khoảng 5 – 10°C dung dịch H_2SO_4 50% hoặc dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ trong H_2SO_4 với mật độ dòng điện lớn ($\backsim 1A/dm^2$) và điện cực platin. Tuy cơ chế chi tiết của quá trình điện phân chưa được biết rõ hoàn toàn, cơ chế chung có thể được biểu diễn như sau :

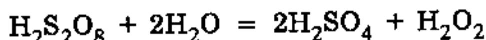


$$2HSO_4^- - 2e = S_2O_8^{2-} + 2H^+$$



$$2SO_4^{2-} - 2e = S_2O_8^{2-}$$

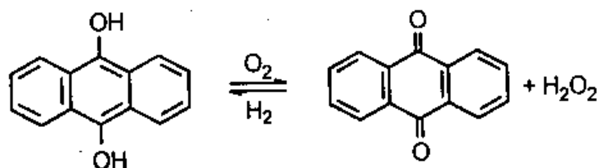
Axit peoxiđisunfuric ($H_2S_2O_8$) được tạo nên khi điện phân sẽ kết hợp với nước cho H_2O_2 :



$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Chưng cất hỗn hợp sản phẩm ở áp suất thấp sẽ được dung dịch H_2O_2 loãng. Cô dung dịch loãng ở trong chân không rồi chưng cất phân đoạn nhiều lần sẽ được dung dịch H_2O_2 90 – 99%.

Trong phương pháp antraquinol người ta dùng O_2 oxi hóa đihiđroantraquinon để được H_2O_2 và tái sinh lại đihiđroantraquinon bằng cách dùng H_2 khử, với chất xúc tác là Pd :



Phản ứng được thực hiện ở trong pha lỏng. Dung dịch H_2O_2 thu được có nồng độ 20 – 25%. Nguyên liệu chủ yếu được dùng trong quá trình điều chế này là hiđro, oxi, không khí và nước. Bởi vậy giá thành của H_2O_2 hạ hơn so với phương pháp điện phân.

Trong phòng thí nghiệm, H_2O_2 có thể điều chế bằng cách cho BaO_2 tác dụng với axit sunfuric.

CHƯƠNG II

KIM LOẠI KIỀM

Các kim loại kiềm thuộc nhóm IA của bảng tuần hoàn các nguyên tố. Nhóm này bao gồm những nguyên tố : liti (Li), natri (Na), kali (K), rubidi (Rb), xesi (Cs) và franxi (Fr). Sở dĩ được gọi là ***Kim loại kiềm*** vì hiđroxit của chúng là chất kiềm mạnh. Franxi là nguyên tố phóng xạ tự nhiên.

Dưới đây là một số đặc điểm của các nguyên tử kim loại kiềm (bảng 3)

Bảng 3

Một số đặc điểm của nguyên tử các kim loại kiềm

Nguyên tố	Số thứ tự nguyên tử	Cấu hình electron	Năng lượng ion hóa I, eV		Thế điện cực E^o, V
			I_1	I_2	
Li	3	[He] 2s	5,39	75,6	-3,02
Na	11	[Ne] 3s	5,14	47,3	-2,71
K	19	[Ar] 4s	4,34	31,8	-2,92
Rb	37	[Kr] 5s	4,18	27,4	-2,99
Cs	55	[Xe] 6s	3,89	23,4	-2,92
Fr	87	[Rn] 7s	–	–	–

Do có một electron hóa trị ns^1 ở ngoài cấu hình electron bền của các khí hiếm, các nguyên tử kim loại kiềm rất dễ mất một electron hóa trị biến thành ion dương M^+, nghĩa là chúng là những kim loại rất hoạt động. Điều đó thể hiện ở năng lượng ion hóa thứ nhất rất thấp của những nguyên tử kim loại kiềm.

So với các nhóm nguyên tố khác, nhóm kim loại kiềm có nhiều tính chất giống nhau hơn hết và những tính chất này biến đổi đều đặn từ Li đến Fr. Tuy nhiên ở trong đó, Li chiếm một vị trí hơi đặc biệt hơn so với những kim loại kiềm khác. Ví dụ như Li có thế điện cực âm hơn các kim loại kiềm khác, một số hợp chất của Li ít tan hơn so với hợp chất của kim loại kiềm khác. Vì chỉ có một electron hóa trị duy nhất nên hóa tính của nhóm kim loại kiềm là đơn giản hơn hết so với bất cứ nhóm nguyên tố nào khác.

Các kim loại kiềm tạo nên chủ yếu các hợp chất ion, trong đó số oxi hóa duy nhất là +1. Tuy nhiên chúng cũng có thể tạo nên liên kết cộng hóa trị trong các phân tử Li_2, Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2 tồn tại ở trạng thái khí. Năng lượng của liên kết trong các phân tử đó khá bé và giảm dần từ Li đến Cs :

Phân tử	Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2
Năng lượng liên kết, *kJ/mol*...	108	73,2	49,8	47,3	43,5

Năng lượng bé của liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử kim loại kiềm cũng phù hợp với năng lượng ion hóa thấp của chúng : những nguyên tử kim loại kiềm giữ khá yếu electron hóa trị của nó, sẽ giữ càng yếu hơn nữa electron được thêm từ nguyên tử khác. Chính vì vậy liên kết kim loại trong kim loại kiềm là liên kết yếu.

Các ion của kim loại kiềm không có màu. Nói chung hợp chất của chúng dễ tan trong nước trừ một số hợp chất của liti.

Các đơn chất

Tính chất lí học. Các kim loại kiềm có màu trắng bạc và có ánh kim rất mạnh. Ánh kim đó biến mất nhanh chóng khi kim loại tiếp xúc với không khí. Dưới đây là những hằng số vật lí quan trọng nhất của chúng. (Bảng 4)

Bảng 4

Hằng số lí học quan trọng nhất của kim loại kiềm

Nguyên tố	Nhiệt độ nóng chảy, ^oC	Nhiệt độ sôi, ^oC	Tỉ khối	Độ dẫn điện riêng $1/\Omega.cm$
Li	180	1317	0,53	$11,8.10^4$
Na	98	883	0,97	$23,0.10^4$
K	64	760	0,86	$15,9.10^4$
Rb	39	689	1,53	$8,9.10^4$
Cs	29	666	1,87	$5,6.10^4$

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi đều thấp và giảm dần từ Li đến Cs là kết quả của liên kết kim loại yếu và liên kết đó càng yếu dần khi kích thước nguyên tử tăng lên. Các kim loại kiềm đều có một kiến trúc tinh thể giống nhau là kiểu lập phương tâm khối. Hợp kim gồm Na và K với tỉ lệ nguyên tử 1 : 2 có nhiệt độ nóng chảy là $4,3^oC$. Ở nhiệt độ thường, hợp kim này là một chất lỏng linh động và có màu trắng bạc. Hợp kim đó có nhiệt dung riêng lớn nên được dùng làm chất mang nhiệt trong lò phản ứng hạt nhân.

Các kim loại kiềm đều nhẹ, kim loại liti nổi trên dầu hỏa, natri và kali nổi trên nước. Các kim loại kiềm đều mềm có thể cắt bằng dao được, xesi mềm nhất còn liti cứng hơn. Tính mềm của kim loại kiềm có liên quan với liên kết kim loại yếu ở trong mạng lưới tinh thể của kim loại.

Các kim loại kiềm có độ dẫn điện cao nhưng còn kém nhiều so với bạc là kim loại dẫn điện tốt nhất. Độ dẫn điện cao này phù hợp với thuyết vùng của kim loại vì các kim loại kiềm có vùng s chỉ mới bị chiếm bởi một nửa số electron. Nguyên nhân làm cho độ dẫn điện của kim loại kiềm vẫn thấp hơn bạc và biến đổi ở trong nhóm là khối lượng riêng tương đối bé của chúng đã làm giảm số hạt mang điện tích. Chẳng hạn như số nguyên tử có trong $1cm^3$ giảm từ $4,6.10^{22}$ ở Li đến $0,85.10^{22}$ ở Cs, còn ở bạc là $5,6.10^{22}$.

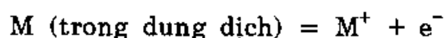
Các kim loại tự do cũng như hợp chất dễ bay hơi của chúng khi được đưa vào ngọn lửa không màu làm cho ngọn lửa trở nên có các màu đặc trưng : liti cho màu đỏ tía, natri màu vàng, kali màu tím, rubiđi màu tím hồng và xesi màu xanh lam. Hiện tượng đó được giải thích như sau. Ở trong ngọn lửa, những electron của nguyên tử và ion kim loại kiềm được kích động nhảy ra những mức năng lượng cao hơn. Khi nhảy về những mức ban đầu, những electron đó hoàn trả lại những năng lượng đã hấp thụ.

Trong trường hợp này, năng lượng đó là bé và được phát ra dưới dạng những bức xạ vùng trông thấy. Vì vậy ngọn lửa có những màu đặc trưng của các kim loại. Trong hóa học phân tích người ta dựa vào các màu này để nhận ra các kim loại.

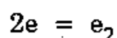
Dưới tác dụng của tia tử ngoại, các kim loại Na, K, Rb và Cs phóng ra electron, cường độ của dòng electron được phóng ra tỉ lệ với cường độ của ánh sáng được hấp thụ. Lợi dụng tính chất này, người ta dùng kim loại kiềm, nhất là Rb và Cs để làm tế bào quang điện dùng trong vô tuyến truyền hình và chiếu phim có tiếng nói.

Tất cả các kim loại kiềm có thể hòa tan lẫn nhau và đều dễ tan trong thủy ngân tạo nên hỗn hống. Một trong những hỗn hống đó thường được dùng trong thực tế để làm chất khử mạnh là hỗn hống natri, kí hiệu là Na (Hg). Hỗn hống natri ở trạng thái lỏng khi chứa ít Na và ở trạng thái rắn khi chứa nhiều Na.

Các kim loại kiềm tan được trong amoniac lỏng và độ tan của chúng khá cao. Dung dịch loãng có màu xanh lam và dẫn điện. Dung dịch với nồng độ cao hơn có màu đỏ đồng và có ánh kim. Những tính chất vật lí khác nhau cũng như độ dẫn điện cao cho thấy sự giống nhau giữa dung dịch đó với kim loại lỏng. Trong dung dịch loãng, kim loại phân li hoàn toàn thành ion kim loại và electron được sonvat hóa bằng amoniac, chính những electron sonvat hóa này gây nên màu xanh lam của dung dịch. Nghiên cứu bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ electron người ta xác nhận sự tồn tại của electron "tự do" ở trong dung dịch, nhưng tính thuận từ giảm xuống khi nồng độ của dung dịch tăng lên. Điều đó nói lên rằng các electron được amoniac hóa có thể tạo nên hợp chất nghịch từ chứa một cặp electron. Tuy trong dung dịch có thể có những cân bằng khác, những dữ kiện trên đây cho phép mô tả quá trình như sau :



$$M \text{ (trong dung dịch)} = M^+ + e^-$$



$$2e = e_2$$

Dung dịch kim loại kiềm trong amoniac lỏng là những chất khử rất tốt. Những dung dịch đó chỉ khử hơi yếu hơn kim loại khi tác dụng với nước. Dung dịch của natri trong amoniac là một trong những chất khử thường dùng trong hóa học vô cơ và hữu cơ.

Tất cả các kim loại kiềm (trừ Na và Cs) đều có một số đồng vị. Những đồng vị $^{40}_{19}K$, $^{87}_{37}Rb$ và franxi thiên nhiên $^{223}_{87}Fr$ có tính phóng xạ.

Tính chất hóa học. Các kim loại kiềm rất hoạt động về mặt hóa học. Trong các phản ứng, chúng thể hiện tính khử mạnh và tính khử đó tăng lên đều đặn từ Li đến Cs.

Khi đun nóng, các kim loại kiềm kết hợp với hiđro tạo nên hiđrua ion : Li ở 600 – 700°*C*, còn các kim loại kiềm khác ở 350° – 400°*C*.

Ở điều kiện thường và trong không khí khô, kim loại liti bị phủ một lớp màu xám gồm Li_2O và Li_3N, natri bị oxi hóa thành Na_2O_2 và có lẫn một ít Na_2O, kali bị phủ lớp KO_2, ở phía ngoài và bên trong là lớp K_2O, rubiđi và xesi tự bốc cháy tạo thành RbO_2, CsO_2.

Trong không khí ẩm, các lớp oxit của kim loại kiềm kết hợp với hơi nước của không khí biến thành hidroxit rồi hiđroxit kết hợp với khí cacbonic biến thành muối cacbonat. Bởi vậy cần cất giữ kim loại ở trong bình rất kín hoặc ngâm trong dầu hỏa khan. Khi được đốt nóng trong không khí hoặc trong oxi. Liti tạo nên Li_2O và một ít Li_2O_2 còn đối với các kim loại khác, oxit của chúng tác dụng tiếp tục với oxi tạo thành peoxit

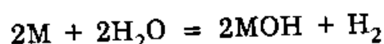
(Na_2O_2) hoặc supeoxit (KO_2, RbO_2, CsO_2). Tác dụng bị hạn chế của Li được giải thích là ion Li^+ có kích thước bé nên không có thể làm bền những anion lớn hơn như anion O^{2-}.

Các kim loại kiềm bốc cháy trong khí clo khi có mặt hơi ẩm ở nhiệt độ thường. Với brom lỏng, K, Rb và Cs nổ mạnh còn Li và Na chỉ tương tác ở trên bề mặt. Với iot, các kim loại kiềm chỉ tương tác mạnh khi đun nóng.

Phản ứng nổ cũng xảy ra khi nghiền kim loại kiềm với bột lưu huỳnh

Khi đun nóng với nitơ, cacbon và silic, chỉ Li có thể tương tác trực tiếp tạo nên Li_3N, Li_2C_2 và Li_6Si_2. Li_6Si_2 được tạo nên ở dạng tinh thể màu tím hút ẩm và rất có khả năng phản ứng.

Các kim loại kiềm có thế điện cực rất thấp. Đặc biệt thế điện cực của Li thấp nhất vì ion Li^+ có nhiệt hiđrat hóa âm nhất (bảng 6) các kim loại kiềm tương tác mãnh liệt với nước giải phóng H_2 :

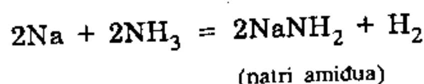


$$2M + 2H_2O = 2MOH + H_2$$

Khi tương tác với nước, Li không cho ngọn lửa, Na nóng chảy thành hạt tròn nổi và chạy trên mặt nước, hạt lớn có thể bốc cháy, K bốc cháy ngay còn Rb và Cs gây phản ứng nổ.

Khi đun nóng (quá nhiệt độ nóng chảy của kim loại) trong khí amoniac, các kim loại kiềm dễ tạo thành amiđua

Ví dụ :



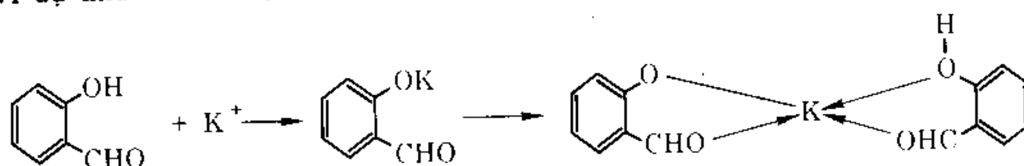
$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

(natri amiđua)

Trong các amiđua, chỉ có $NaNH_2$ được sản xuất trong công nghiệp. Nó được dùng để tổng hợp inđigo và là sản phẩm trung gian để điều chế NaCN.

Các kim loại kiềm có thể thay thế H trong các axit hữu cơ tạo nên muối ion như natri axetat, kali benzoat. Kim loại kiềm cũng tạo nên những hợp chất cộng hóa trị như liti metyl ($LiCH_3$) và natri etyl (NaC_2H_5). Những ion kim loại kiềm có bán kính quá lớn, không dễ tạo nên những phức chất. Tuy nhiên cũng có những phức chất vòng càng của ion kim loại kiềm với anđehit salixilic hay axetylaxeton.

Ví dụ như ion K^+ tạo với anđehit salixilic phức chất kali dianđehit salixilat :



Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Vì có hoạt tính cao, các kim loại kiềm không tồn tại trong thiên nhiên ở dạng kim loại tự do mà chỉ ở dạng ion dương. Natri và kali thuộc vào những nguyên tố phổ biến nhất ở trong vỏ Trái Đất. Na chiếm 1,32% tổng số nguyên tử, K chiếm 1,5%. Li ít phổ biến hơn và chiếm 0,11%, còn Rb và Cs là những nguyên tố hiếm chỉ chiếm 0,002% và 0,00015% tương ứng.

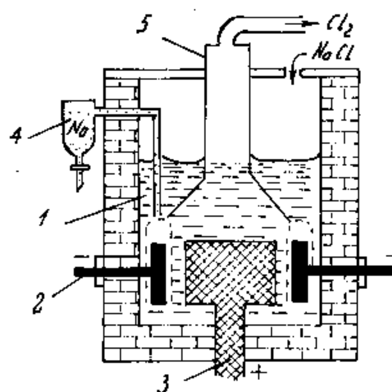
Khoáng vật chính có chứa Li là alumosilicat, nhưng rất hiếm khi gặp. Những hợp chất trong thiên nhiên có chứa Na và K là NaCl (ở trong nước biển, mỏ muối), $Na_2SO_4.10H_2O$, xinvinit (NaCl.KCl) và cacnalit ($KCl.MgCl_2.6H_2O$). Rb và Cs là những nguyên tố rất phân tán. Nguồn dùng để khai thác chúng là những khoáng vật của Li

và K. Franxi có một lượng vô cùng bé trong các quặng chứa uran : trong một tấn uran có gần 1g radi, $0,59.10^{-3}$g actini và $1,34.10^{-11}$g franxi. Na và K có nhiều trong các alumosilicat thiên nhiên. Do hiện tượng phong hóa, một số hợp chất tan của Na và K được tạo thành. Những muối này được nước kéo từ trong đất ra biển rồi đại dương ; ion K^+ vì bị đất giữ lại nhiều hơn so với ion Na^+ cho nên ở trong nước biển, lượng muối kali có ít hơn lượng muối natri 60 lần.

Hợp chất của Na và K là hết sức cần thiết đối với người, động vật và thực vật. Kali là một trong ba nguyên tố cần thường xuyên cung cấp cho đất để tăng thu hoạch của mùa màng. Natri cần thiết cho người và động vật cũng giống như kali cần thiết cho cây. Trong tro củi có K_2CO_3, ví dụ như trong tro của cây bạch dương có 15% K_2O, tro cây hướng dương có 40% K_2O.

Kim loại kiềm có giá trị trong thực tế và được sản xuất nhiều hơn hết là natri. Liti và kali được sử dụng ít hơn, còn rubiđi và xesi rất ít hơn nữa. Natri kim loại được dùng làm nguyên liệu điều chế natri peoxit (Na_2O_2) và natri amiđua ($NaNH_2$) và từ chất này điều chế natri xianua (NaCN). Một lượng lớn natri được dùng trong những tổng hợp hữu cơ khác nhau. Hợp kim của chì với natri và canxi được dùng để làm chất bôi trơn ổ trục của các toa tàu. Do có nhiệt độ nóng chảy thấp, nhiệt độ sôi tương đối cao và nhiệt dung riêng lớn, natri kim loại được dùng để làm nguội các van của động cơ máy bay và làm nguội lò phản ứng hạt nhân.

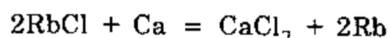
Những kim loại kiềm như Na và K có thể điều chế bằng cách điện phân muối clorua nóng chảy hoặc hiđroxit nóng chảy trong điều kiện không cho sản phẩm tiếp xúc với không khí. Trong thực tế để điều chế natri người ta dùng thùng điện phân bằng thép ở trong lót gạch sa mốt, cực dương bằng than chì và cực âm bằng sắt, giữa hai cực có màng ngăn (hình 13) và chất điện phân không phải là NaCl tinh khiết mà là hỗn hợp của NaCl với 25% NaF và 12% KCl (cho phép điện phân ở nhiệt độ 610 – 650°C).



Hình 13 – Sơ đồ của thiết bị điện phân điều chế natri
1. Thùng điện phân ; 2. Cực âm bằng sắt ; 3. Cực dương bằng than chì ; 4. Bộ góp Na ; 5. Chuông.

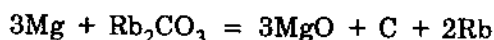
Liti có thể điều chế bằng cách điện phân hỗn hợp LiCl và KCl nóng chảy còn rubiđi và xesi được điều chế bằng cách dùng kim loại canxi khử các clorua ở nhiệt độ cao (700°C) và trong chân không.

Ví dụ :

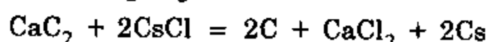


$$2RbCl + Ca = CaCl_2 + 2Rb$$

Trong điều kiện đó, Rb và Cs bay hơi và được làm ngưng tụ lại. Những quá trình sau đây ở nhiệt độ cao cũng được sử dụng :



$$3Mg + Rb_2CO_3 = 3MgO + C + 2Rb$$



$$CaC_2 + 2CsCl = 2C + CaCl_2 + 2Cs$$

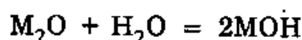
Oxit của các kim loại kiềm

Oxit thường M_2O. Tất cả các oxit M_2O đều là chất có dạng tinh thể lập phương. Màu sắc của chúng biến đổi từ trắng đến da cam :

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
trắng	trắng	trắng	vàng	da cam

Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và độ bền nhiệt giảm dần từ Li đến Cs.

Li_2O tương tác chậm với nước còn các oxit khác tương tác rất mạnh :



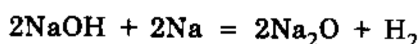
$$M_2O + H_2O = 2MOH$$

phản ứng này phát nhiệt nhiều.

Trừ Li_2O, tất cả các oxit khác tương tác với oxi ở ngay nhiệt độ thường tạo nên peoxit. Bởi vậy khi kim loại cháy trong oxi, Li tạo nên Li_2O. Còn các kim loại kiềm khác tạo nên peoxit, supeoxit.

Li_2O tinh khiết có thể điều chế bằng cách phân hủy hiđroxit, cacbonat hay nitrat ở 800°C trong khí quyển hiđro. Các oxit khác có thể điều chế bằng cách đun nóng peoxit, hiđroxit, nitrit hay nitrat với kim loại kiềm tương ứng.

Ví dụ :



$$2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2$$

Peoxit M_2O_2 và supeoxit MO_2. Tất cả các peoxit và supeoxit đều là chất rắn có màu từ vàng đến da cam và hung :

Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O_2	Cs_2O_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
vàng nhạt	vàng	vàng	vàng	vàng	da cam	hung

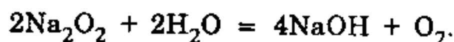
Nói chung, chúng khá bền với nhiệt, không phân hủy khi nóng chảy. Tất cả đều hút ẩm mạnh và chảy rữa khi để trong không khí.

Chúng tương tác mạnh với nước ở nhiệt độ thấp giải phóng H_2O_2 và cả O_2 (trong trường hợp supeoxit). Tất cả đều là chất oxi hóa mạnh.

Các peoxit và supeoxit có thể điều chế bằng cách đốt cháy kim loại kiềm trong oxi hoặc cho khí oxi khô sục qua dung dịch mới chế của kim loại kiềm trong amoniac lỏng ở các điều kiện khác nhau. Ví dụ như khi cho oxi khô sục qua dung dịch mới chế của xesi trong amoniac lỏng, người ta được Cs_2O_2 nhưng nếu tiến hành phản ứng trong thời gian rất lâu và ở nhiệt độ 30 – 50°C sẽ được CsO_2.

Quan trọng nhất đối với thực tế là *natri peoxit* (Na_2O_2). Còn trong các supeoxit, hợp chất thường được xét kĩ là kali supeoxit (KO_2).

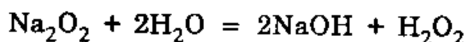
Natri peoxit Natri peoxit là chất bột màu trắng nếu tinh khiết, nhưng thường có màu vàng vì có lẫn các tạp chất. Nó nóng chảy ở 460°*C*, sôi ở 660°*C* và phân hủy rõ rệt ở gần 600°*C*. Nó tương tác mãnh liệt với nước ; phản ứng phát ra nhiều nhiệt do ban đầu tạo thành hiđrat $Na_2O_2 . 8H_2O$ và sau đó bị thủy phân :



$$2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2.$$

Trong phòng thí nghiệm, người ta dùng phản ứng này để điều chế oxi.

Ở nhiệt độ thấp, phản ứng thủy phân xảy ra hơi khác :



$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

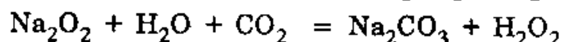
Nó cũng tương tác với khí CO, khí CO_2 và dung dịch của khí CO_2 ở trong nước :



$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$$

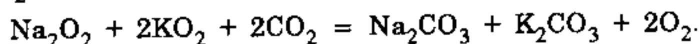


$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$



$$Na_2O_2 + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O_2$$

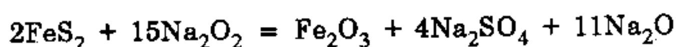
Dựa vào phản ứng với khí CO_2, người ta dùng Na_2O_2 làm nguồn cung cấp oxi ở trong các bình lặn và tàu ngầm. Nếu trộn Na_2O_2 với KO_2 theo tỉ lệ 1 : 2 về phân tử thì thể tích khí O_2 sinh ra sẽ bằng thể tích của khí CO_2 được hấp thụ :



$$Na_2O_2 + 2KO_2 + 2CO_2 = Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 2O_2.$$

Dựa vào phản ứng với dung dịch khí CO_2, người ta dùng Na_2O_2 để tẩy trắng vải, rơm, rạ, lông, tóc v.v... Thật ra tính chất tẩy trắng đó không phải của Na_2O_2 mà là của H_2O_2. Người ta thường chế nước tẩy trắng bằng cách hòa tan Na_2O_2 trong nước lạnh đã cho thêm một ít H_2SO_4 hoặc $MgSO_4$ để tương tác với NaOH là sản phẩm của phản ứng thủy phân. Trong loại bột giặt thường dùng, có chứa một ít Na_2O_2.

Na_2O_2 là chất oxi hóa mạnh. Những chất dễ cháy như rơm, bông, bột than, bột nhôm, lưu huỳnh khi tiếp xúc với Na_2O_2 có thể bốc cháy và gây nổ ; ete, axit axetic, nitrobenzen khi trộn với Na_2O_2 cũng gây nổ mạnh. Trong hóa học phân tích, hỗn hợp của Na_2O_2 với Na_2CO_3 được dùng để phá các quặng sunfua bằng cách nấu chảy ở trong chén bằng bạc :

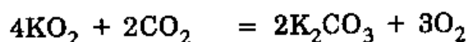


$$2FeS_2 + 15Na_2O_2 = Fe_2O_3 + 4Na_2SO_4 + 11Na_2O$$

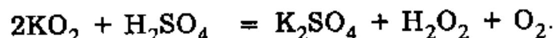
Người ta điều chế Na_2O_2 bằng cách cho oxi hay không khí khô đi qua natri đốt nóng ở 180°C trong bình bằng thép hoặc bằng nhôm.

Kali supeoxit. Kali supeoxit là chất ở dạng bột màu vàng, hút ẩm mạnh và nóng chảy ở 440°C. Nó bị phân hủy giải phóng oxi khi tác dụng với nước, khí cacbonic và axit loãng.

Ví dụ :

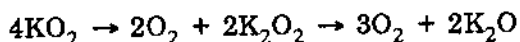


$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$$



$$2KO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O_2 + O_2.$$

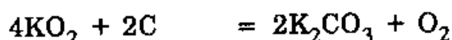
Ở trong chân không, kali supeoxit phân hủy theo quá trình :



$$4KO_2 \rightarrow 2O_2 + 2K_2O_2 \rightarrow 3O_2 + 2K_2O$$

KO_2 là chất oxi hóa rất mạnh. Nó tương tác mạnh với H_2, C, CO, NO và các chất hữu cơ.

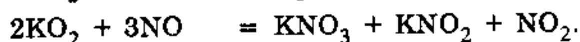
Ví dụ :



$$4KO_2 + 2C = 2K_2CO_3 + O_2$$



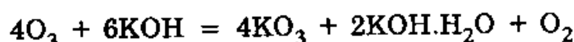
$$2KO_2 + CO = K_2CO_3 + O_2$$



$$2KO_2 + 3NO = KNO_3 + KNO_2 + NO_2.$$

KO_2 có thể được điều chế bằng cách dùng kali nitrat oxi hóa kali kim loại hoặc đốt cháy kali trong khí oxi dư ở trong chén bạc hoặc chén nhôm.

Ozonit MO_3. Tính chất của các ozonit nói chung đã được trình bày ở trang 20. Hiện nay người ta chỉ mới biết được những ozonit của một số kim loại kiềm (và amoni) trong đó biết kĩ hơn hết là kali ozonit (KO_3). *Kali ozonit* được tạo nên khi cho khí O_3 đi qua KOH bột ở nhiệt độ từ −5 đến −10°C :



$$4O_3 + 6KOH = 4KO_3 + 2KOH.H_2O + O_2$$

Dùng amoniac lỏng ở nhiệt độ − 65°C chiết kali ozonit ra, người ta được dung dịch màu đỏ. Cho dung dịch này bay hơi sẽ thu được những tinh thể màu đỏ da cam của KO_3.

Ở nhiệt độ thường KO_3 không bền phân hủy dần thành KO_2 và O_2, còn ở 50 − 60°C, phân hủy hoàn toàn.

Hiđroxit MOH của các kim loại kiềm

Các hiđroxit MOH là chất rắn màu trắng, nóng chảy ở nhiệt độ tương đối thấp tạo nên chất lỏng linh động và trong suốt :

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Nđnc. °C...	450	328	360	301	271

Ở trạng thái nóng chảy, chúng ăn mòn thủy tinh, sứ và (khi có mặt không khí) cả platin cho nên để nấu chảy chúng, cần phải dùng các dụng cụ bằng sắt, niken hoặc bạc.

Khi đun nóng đến nhiệt độ cao hơn, các hiđroxit MOH có thể bay hơi mà không mất nước. Ví dụ NaOH, KOH sôi ở 1390, 1324°C, riêng LiOH mất nước ở 500°C tạo thành oxit Li_2O. Sở dĩ như vậy là vì ion Li^+ có kích thước bé và có 2 electron nên hút mạnh oxi từ ion OH^- ở trong LiOH hơn những ion kim loại kiềm khác.

Tất cả hiđroxit đều hút ẩm mạnh. Khi để trong không khí, thoạt đầu chúng bị ướt và sau một thời gian có thể tan thành dung dịch. Khí CO_2 ở trong không khí sẽ tác dụng với các dung dịch đó tạo nên muối cacbonat. Trừ LiOH, các hiđroxit khác rất dễ tan trong nước :

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Độ tan (*mol/l*) trong nước ở 15°C...	5,3	26,4	19,1	17,9	25,8
Độ tan (*mol/l*) trong nước ở 30°C...	5,4	29,8	22,6	16,9	20,2

Quá trình hòa tan phát ra những lượng nhiệt lớn, vào khoảng 40 *kJ/mol*. Theo nguyên lí Lơ Satơliê, độ tan của chúng phải giảm xuống khi nhiệt độ tăng lên. Nhưng thực tế độ tan của NaOH, KOH vẫn tăng lên theo nhiệt độ. Thật vậy nhiệt thoát ra khi hòa tan hiđroxit là nhiệt của quá trình hiđrat hóa ion kim loại kiềm. Hiđroxit của kim loại kiềm tạo nên hiđrat có thể tách ra ở dạng tinh thể. Ví dụ như KOH tạo nên các hiđrat như $KOH.H_2O$, $KOH.2H_2O$ và $KOH.4H_2O$. Bền ở nhiệt độ thường là $KOH.2H_2O$ và quá trình tan của nó hấp thụ nhiệt. Điều này giải thích sự biến đổi độ tan như trên.

Hiđroxit MOH cũng dễ tan trong rượu metylic, rượu etylic.

Hiện nay người ta chưa biết được kiến trúc tinh thể của các hiđroxit MOH ở nhiệt độ thường. Ở nhiệt độ cao hơn, KOH có kiến trúc lập phương kiểu muối ăn, còn LiOH có kiến trúc lớp, trong đó mỗi ion Li^+ được bốn ion OH^- bao quanh kiểu tứ diện và mỗi ion OH^- được hút một mặt bởi bốn ion Li^+ và mặt khác bởi bốn ion OH^- nằm trong lớp bên cạnh.

Ở trạng thái rắn cũng như trạng thái dung dịch các hiđroxit MOH đều gồm hoàn toàn các ion. Dung dịch của hiđroxit MOH so với dung dịch hiđroxit của các kim loại khác, với cùng một nồng độ như nhau, có nồng độ ion OH^- lớn nhất nên chúng là những bazơ mạnh nhất trong tất cả các bazơ. Chúng được gọi là *chất kiềm* và có tác dụng phá hoại đối với nhiều vật liệu như giấy, vải, da nên được gọi là *kiềm ăn da*.

Là chất kiềm mạnh, các hiđroxit MOH tương tác dễ dàng với các oxit axit và axit tạo nên muối. Ví dụ ở trạng thái rắn hay dung dịch, chúng hấp thụ dễ dàng khí cacbonic ở trong khí quyển tạo thành muối cacbonat. Dung dịch của chúng cũng tương tác với một số kim loại như Zn, Al, Sn và một số nguyên tố không-kim loại như Si, P, halogen. Khi tương tác với dung dịch muối của kim loại nặng, chúng làm kết tủa hiđroxit của

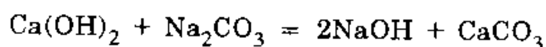
các kim loại đó. Những phản ứng xảy ra giữa các chất với chất kiềm sẽ được nói cụ thể khi xét những nguyên tố tương ứng.

Trong các hiđroxit MOH, chỉ NaOH được dùng trong nhiều ngành công nghiệp, nên được sản xuất với quy mô lớn còn KOH được sản xuất với lượng ít hơn. Người ta dùng KOH để sản xuất xà phòng mềm, làm khô các khí và hấp thụ khí CO_2 (ví dụ trong sản xuất không khí lỏng, sản xuất bóng đèn điện).

Phương pháp chung để điều chế các hiđroxit MOH là điện phân dung dịch muối clorua của các kim loại kiềm hoặc cho kim loại kiềm tác dụng với nước trong trường hợp cần một lượng ít hiđroxit rất tinh khiết.

Natri hidroxit là chất rắn không trong suốt, có màu trắng, hút ẩm rất mạnh. Nó tan dễ dàng trong nước và rượu. Quá trình tan trong nước phát nhiệt nhiều. Người ta biết được một số hiđrat của nó như $NaOH.H_2O$, $NaOH.3H_2O$ và $NaOH.2H_2O$. Nước trong các hiđrat đó chỉ mất hoàn toàn khi chúng nóng chảy. Nó được dùng để sản xuất xenlulozơ từ gỗ, sản xuất xà phòng, giấy và tơ nhân tạo, tinh chế dầu thực vật và các sản phẩm chưng cất dầu mỏ, chế phẩm nhuộm và dược phẩm, làm khô các khí và là thuốc thử rất thông dụng trong phòng thí nghiệm hóa học.

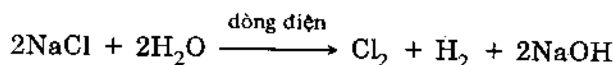
Trước kia trong công nghiệp, người ta điều chế NaOH bằng cách cho canxi hiđroxit tác dụng với dung dịch natri cacbonat loãng và nóng :



$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = 2NaOH + CaCO_3$$

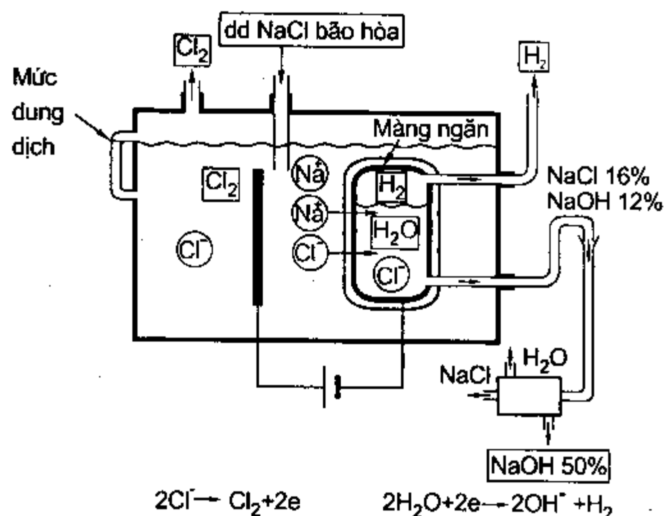
Phương pháp này cho phép chuyển *xút* (sođa) thành kiềm ăn da nên NaOH được gọi là *xút ăn da*.

Ngày nay người ta dùng phương pháp hiện đại là điện phân dung dịch NaCl bão hòa :



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{dòng điện}} Cl_2 + H_2 + 2NaOH$$

Hai sản phẩm thu được đồng thời với NaOH là khí Cl_2 và khí H_2 : cứ 1 tấn Cl_2 có 1,1 tấn NaOH và 28 *kg* H_2. Muối ăn trước khi điện phân cần được tinh chế để loại những tạp chất có hại đối với quá trình điện phân như magie, canxi, nhôm, sắt, niken, crom và sunfat. Quá trình điện phân được thực hiện theo ba công nghệ khác nhau :

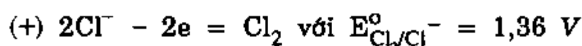


Hình 14 – Sơ đồ thùng điện phân màng ngăn

Điện phân có màng ngăn (Hình 14)

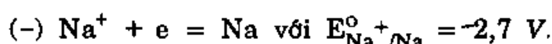
Trước kia cực dương của thùng điện phân được làm bằng than chì nay được thay bằng kim loại titan phía ngoài phủ lớp oxit của những kim loại ruteni, titan và coban (cực mới này có tuổi thọ dài hơn) và cực âm làm bằng thép mạ niken.

Về lí thuyết, khi điện phân ở cực dương có thể xẩy ra những quá trình oxi hóa sau :


(+) $2Cl^- - 2e = Cl_2$ với $E^o_{Cl_2/Cl^-} = 1,36\ V$

$3H_2O - 2e = \frac{1}{2}O_2 + 2H_3O^+$ với $E^o_{O_2/H_2O} = 1,23\ V$ và quá thế của oxi trên điện cực titan là 1,5 V.

Ở cực âm có thể xẩy ra những quá trình khử sau :

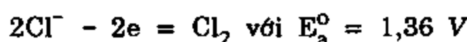

(–) $Na^+ + e = Na$ với $E^o_{Na^+/Na} = -2,7\ V$.

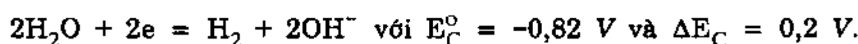
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ với $E^o_{H_2O/H_2} = -0,82\ V$ và quá thế của hidro trên điện cực thép là 0,2 V.

Dựa vào công thức tính thế phân giải của chất điện li (xem tập một) :

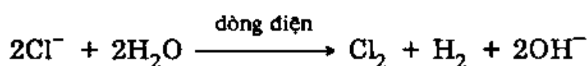
$$U = E^o_a - E^o_C + \Delta E_a + \Delta E_C$$

ta thấy những quá trình sau đây xảy ra ở điện cực :


$$2Cl^- - 2e = Cl_2 \text{ với } E^o_a = 1,36\ V$$


$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^- \text{ với } E^o_C = -0,82\ V \text{ và } \Delta E_C = 0,2\ V.$$

nghĩa là phản ứng chung :


$$2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{dòng điện}} Cl_2 + H_2 + 2OH^-$$

đòi hỏi thế phân giải bé nhất :

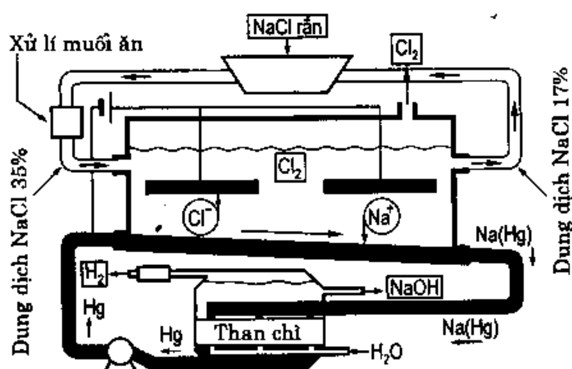
$$U = 1,36 - (-0,82) + 0,2 = 2,38\ V$$

Trên thực tế người ta dùng màng để ngăn cực âm với cực dương. Màng ngăn thường là lưới bằng sắt phủ amiăng tẩm nhựa hữu cơ chứa flo. Màng cho phép dung dịch thấm qua nhưng ngăn không cho các bọt khí nhỏ đi qua để tránh phản ứng nổ giữa H_2 và Cl_2. Chất điện li là dung dịch chứa 300 – 310 g/l NaCl và thế hiệu của dòng điện là 3,5 V.

Dung dịch sản phẩm thu được chứa 140 g/l NaOH và 160 g/l NaCl. Đem cô dung dịch, NaCl tách ra được đem dùng lại, và được dung dịch 50% NaOH có lẫn 1% NaCl. Khí Cl_2 được làm khô, nén và hóa lỏng ; khí H_2 được rửa và nén. Công nghệ điện phân dung dịch NaCl với màng ngăn tiêu thụ nhiều điện năng và cho sản phẩm kém tinh khiết. Tuy nhiên công nghệ đó vẫn tồn tại cho đến nay.

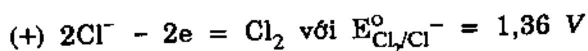
Điện phân với cực âm bằng thủy ngân (Hình 15)

Công nghệ điện phân này được áp dụng vào cuối thế kỉ 19 do yêu cầu của ngành dệt đòi hỏi dung dịch NaOH đặc và nhất là tinh khiết hơn. Cực dương của thùng điện phân cũng làm bằng kim loại titan nhưng cực âm làm bằng thủy ngân.



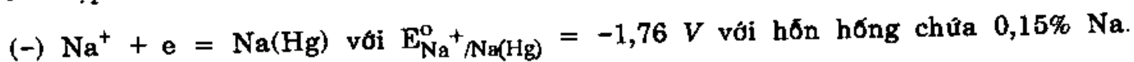
Hình 15 – Sơ đồ thùng điện phân với cực âm bằng Hg

Ở cực dương quá trình oxi hóa xảy ra giống như trong thùng điện phân có màng ngăn.



$$(+)\ 2Cl^- - 2e = Cl_2 \text{ với } E^o_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}36\ V$$

Ở cực âm, vì thủy ngân có khả năng tạo hỗn hống với kim loại Na nên thế điện cực của cặp Na^+/Na (Hg) thay đổi :

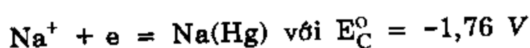


$(-)\ Na^+ + e = Na(Hg)$ với $E^o_{Na^+/Na(Hg)} = -1{,}76\ V$ với hỗn hống chứa 0,15% Na.

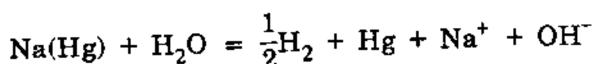
Trong khi :

$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ với $E^o_{H_2O/H_2} = -0{,}82\ V$ và quá thế của hiđro trên điện cực thủy ngân là rất lớn và bằng 1 V.

Bởi vậy ở cực âm xảy ra các quá trình :

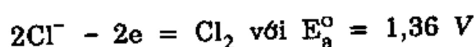


$$Na^+ + e = Na(Hg) \text{ với } E^o_C = -1{,}76\ V$$



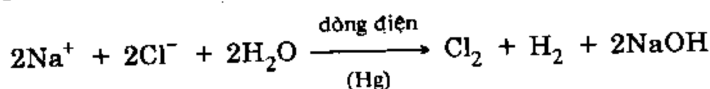
$$Na(Hg) + H_2O = \frac{1}{2}H_2 + Hg + Na^+ + OH^-$$

và ở cực dương xảy ra quá trình :



$$2Cl^- - 2e = Cl_2 \text{ với } E^o_a = 1{,}36\ V$$

nghĩa là phản ứng chung :



$$2Na^+ + 2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow[\text{(Hg)}]{\text{dòng điện}} Cl_2 + H_2 + 2NaOH$$

đòi hỏi thế phân giải bé nhất :

$$U = 1{,}36 - (-1{,}76) = 3{,}2\ V$$

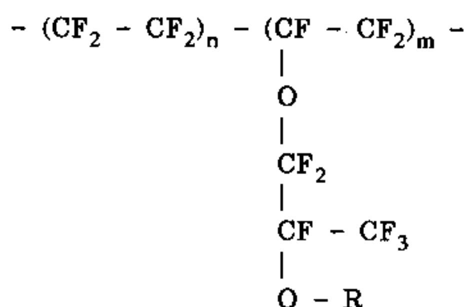
Trên thực tế người ta dùng chất điện li là dung dịch chứa 350 g/l và thế hiệu dòng điện là 3,9 V. Cực âm là một lớp mỏng thủy ngân (dày 3 mm) chảy chậm trên một đáy phẳng làm bằng thép đặt hơi nghiêng (độ dốc là 0,5%). Hỗn hống natri chảy xuống thùng làm bằng thép chứa những cục than chì và tác dụng với nước chảy ngược dòng. Dung dịch NaOH thu được có nồng độ 70% và chứa rất ít NaCl (khoảng 30 phần triệu).

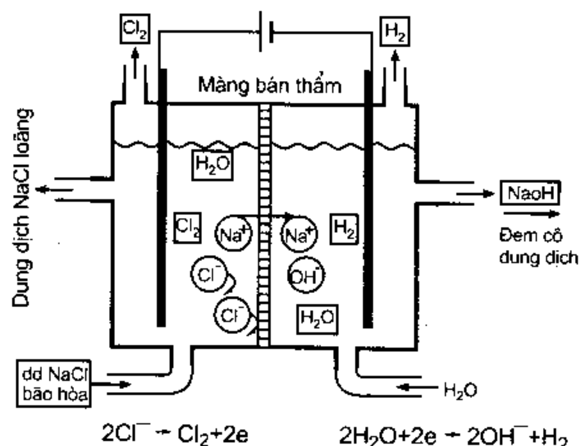
So với công nghệ dùng màng ngăn, công nghệ điện phân này cho phép sản xuất dung dịch NaOH đặc hơn và tinh khiết hơn nhiều nhưng cũng có một số bất lợi như phải dùng NaCl rất tinh khiết và phải sử dụng một lượng lớn thủy ngân (3 tấn thủy ngân cho mỗi thùng điện phân) và thủy ngân rất độc. Chính sau thảm họa lớn gây nên bởi độc tính của thủy ngân xảy ra ở bán đảo Minamata Nhật Bản (do nước thải đổ ra biển nên nhiều chim chóc, gia súc và ngư dân sống trên vùng vịnh bị chết dần và bị tàn tật vì ăn phải cá chứa hàm lượng thủy ngân quá cao), những nhà máy sản xuất NaOH với cực âm bằng thủy ngân đã lần lượt bị đóng cửa ở Nhật Bản. Theo quyết định của cộng đồng châu Âu, đến năm 2006 ở châu Âu sẽ không còn nhà máy sản xuất NaOH theo phương pháp này.

Điện phân có màng bán thấm (Hình 16)

Các cực dương và âm của thùng điện phân màng bán thấm cũng giống các cực của thùng điện phân màng ngăn. Thế hiệu của dòng điện là 3,1 V.

Điều khác biệt ở đây là người ta dùng một màng bán thấm để chia thùng làm hai khoang. Khoang để cực dương đựng dung dịch chứa 300 *g/l* NaCl và khoang để cực âm đựng nước tinh khiết hay dung dịch NaOH loãng. Màng bán thấm làm bằng chất polime hữu cơ chứa gốc cacboxilat ($-COO^-$) hay gốc sunfonat ($-SO_3^-$) :





Hình 16 – Sơ đồ thùng điện phân màng bán thẩm

R là $- CF_2 - CF_2 - CF_2 - COONa$ hay là $- CF_2 - CF_2 - SO_3Na$

Màng polime chứa anion nên có tính bán thẩm : cho cation Na^+ đi qua nhưng không cho những anion Cl^- và OH^- đi qua. Khi điện phân, ở cực dương sinh ra khí Cl_2 và ở cực âm sinh ra khí H_2, trong khoang cực âm còn lại ion OH^-, ion Na^+ có dư ở khoang cực dương di chuyển qua màng bán thẩm đi vào khoang cực âm. Dung dịch NaOH lấy ra từ khoang này có nồng độ 25 – 30% được đem cô đến 50% và dung dịch chứa rất ít NaCl (khoảng 50 phần triệu). Những sản phẩm thu được có độ tinh khiết tương đương với những sản phẩm của công nghệ điện phân với cực âm bằng thủy ngân. Tuy cần dùng năng lượng để cô đặc dung dịch NaOH, giá thành của các sản phẩm vẫn thấp hơn so với hai công nghệ điện phân đã trình bày trên đây. Nhưng ưu việt của công nghệ điện phân với màng bán thẩm là tránh được sự gây ô nhiễm môi trường do dùng thủy ngân và amiăng. Công nghệ này mới được áp dụng rộng rãi từ năm 1981 là hiện đại nhất, dần dần sẽ thay thế hoàn toàn công nghệ điện phân có màng ngăn và công nghệ điện phân với cực âm là thủy ngân.

Ở nước ta, nhà máy xút clo Việt Trì sản xuất xút theo công nghệ điện phân có màng ngăn còn nhà máy hóa chất Biên Hòa mới bắt đầu áp dụng công nghệ điện phân với màng bán thẩm.

Muối của các kim loại kiềm

Người ta đã biết được muối kim loại kiềm của tất cả các axit. Phần lớn là hợp chất ion, ở dạng tinh thể và không có màu, trừ những trường hợp đặc biệt màu của muối do màu của anion gây nên. Màu của ion kim loại là gây ra bởi sự hấp thụ những lượng tử ánh sáng có năng lượng tương ứng khi electron nhảy sang mức năng lượng cao hơn. Đối với các ion kim loại kiềm, với cấu hình electron rất bền của khí hiếm, năng lượng cần thiết để kích động electron nhảy tới các obitan trống ở ngoài là rất lớn và chỉ có thể có được nhờ những lượng tử của tia tử ngoại xa, chẳng hạn như việc chuyển $5p^6 \rightarrow 5p^5 6s$ xảy ra với một bức xạ có bước sóng 1000*Å*.

Các muối kim loại kiềm thường có nhiệt độ nóng chảy cao và dẫn điện khi nóng chảy. Đại đa số muối đều dễ tan trong nước, trừ một số muối của liti tương đối khó tan. Nhiệt hòa tan của halogenua kim loại được ghi trong bảng 5.

Bảng 5

Năng lượng mạng lưới và nhiệt hòa tan của halogenua kim loại kiềm

Ion	Năng lượng mạng lưới, *kJ/mol*				Nhiệt hòa tan ΔH_t^o, kJ/mol			
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	1008	828	790	732	+4,18	-37,63	-50,20	-62,76
Na^+	903	769	736	690	0	+4,18	+4,18	+8,36
K^+	803	698	673	631	-16,73	+16,73	+20,92	+20,92
Rb^+	769	677	648	615	-25,10	+16,73	+25,10	+29,28
Cs^+	715	640	619	585	-37,65	+20,92	+29,28	+37,65

Tuy rằng đối với mỗi một halogenua, ta thấy có sự biến đổi đều đặn nhiệt hòa tan khi đi từ Li^+ đến Cs^+ nhưng sự biến đổi nhiệt hòa tan trong florua ngược với sự biến đổi trong các halogenua khác. Để sáng tỏ điều đó, chúng ta xét năng lượng mạng lưới (bảng 5) và nhiệt hiđrat hóa của các ion kim loại kiềm (bảng 6)

Bảng 6

Nhiệt hidrat hóa của các cation kim loại kiềm

Ion	Bán kính ion, *Å*	ΔH_h, *kJ/mol*
Li^+	0,60	-506
Na^+	0,95	-397
K^+	1,33	-313
Rb^+	1,48	-288
Cs^+	1,69	-255

Như đã biết, nhiệt hòa tan của một hợp chất là tổng của năng lượng mạng lưới và nhiệt hiđrat hóa của hợp chất đó. Đối với một loại hợp chất của các nguyên tố ở trong cùng một nhóm, độ tan biến đổi nói chung song song với nhiệt hòa tan. Theo chiều tăng bán kính ion từ Li^+ đến Cs^+, năng lượng mạng lưới giảm còn nhiệt hiđrat hóa tăng lên. Nhưng mức độ giảm của năng lượng mạng lưới phụ thuộc vào anion. Nếu lấy halogenua kim loại kiềm (MX) để so sánh mức độ giảm đó từ LiX đến CsX sẽ lớn nhất ở florua và bé dần ở các muối halogenua khác. Mức độ tăng nhiệt hiđrat hóa của các cation kim loại kiềm là trung gian giữa mức độ giảm năng lượng mạng lưới của florua và clorua. Trong các florua khi đi từ Li^+ đến Cs^+, năng lượng mạng lưới giảm xuống nhiều nhất và độ tan tăng lên càng nhiều hơn. Còn trong các halogenua khác, từ Li^+ đến Cs^+ nhiệt hiđrat hóa tăng lên nhanh chóng hơn cho nên độ tan giảm xuống. Như vậy ít tan nhất trong các florua là LiF và trong các halogenua khác, độ tan thường giảm xuống khi đi từ Li^+ đến Cs^+ (bảng 7). Khuynh hướng đó cũng xảy ra ở các muối với anion có kích thước tương đối lớn và có điện tích 1– , ví dụ như muối nitrat và peclorat. Thật vậy $LiClO_4$ tan nhiều hơn peclorat của các kim loại kiềm khác.

Bảng 7

Độ tan của halogenua kim loại kiềm *(mol/l)* ở 18^oC

M \ X	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	0,1	18,6	20,3	12,2
Na^+	1,1	5,8	8,6	11,8
K^+	15,9	4,5	5,4	8,6
Rb^+	12,5	7,2	6,5	7,2
Cs^+	24,2	10,9	5,6	2,8

Trong trường hợp những anion có điện tích lớn hơn 1− thì những anion có tỉ số lớn của điện tích trên bán kính, ví dụ như PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, sẽ có sự biến đổi độ tan của muối giống như muối florua, còn những anion có tỉ số bé của điện tích trên bán kính, ví dụ như $PtCl_6^{2-}$ sự biến đổi sẽ giống như muối iođua.

Người ta dựa vào sự tạo thành những muối ít tan của kim loại kiềm để kết tủa ion của chúng ở trong dung dịch. Những muối đó thường là muối của anion lớn đối với cation lớn của kim loại kiềm. Ví dụ như muối kép natri kẽm uranyl axetat ($NaZn(UO_2)(CH_3COO)_9.6H_2O$) kết tủa hoàn toàn trong dung dịch axit axetic loãng, các ion K^+, Rb^+ và Cs^+ được kết tủa bằng ion peclorat ClO_4^-, ion hexanitro cobantat $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ và ion tetraphenylborat $[B(C_6H_5)_4]^+$.

Trong dung dịch nước, hầu hết các muối kim loại kiềm đều phân li hoàn toàn thành ion. Khi kết tinh từ dung dịch, các muối kim loại kiềm ít khi cho hiđrat tinh thể, trừ muối của Li và một số muối của Na, ví dụ $LiCl.H_2O$, $LiNO_3.H_2O$, $NaCl.2H_2O$. Điều này cũng cho thấy khả năng tạo phức của các kim loại kiềm, trừ Li, là rất kém so với các kim loại khác.

Halogenua MX của các kim loại kiềm (X là halogen)

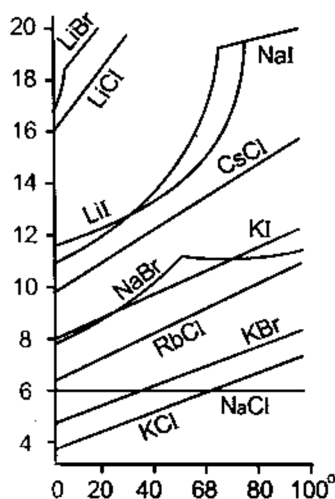
Halogenua kim loại kiềm là những chất ở dạng tinh thể không màu. Tất cả chúng có mạng lưới kiểu NaCl với số phối trí 6, trừ CsBr và CsI, kiểu CsCl với số phối trí 8. Tất cả các halogenua MX đều là hợp chất ion trừ liti iođua (LiI) có một phần cộng hóa trị vì ion I^- là ion halogen lớn nhất và dễ bị cực hóa, còn ion Li^+ là ion kim loại kiềm bé nhất có khả năng cực hóa lớn.

Cũng như các muối khác của kim loại kiềm, các halogenua có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao, những nhiệt độ này giảm dần từ Na đến Cs và từ F đến I. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các halogenua.

Bảng 8

Nhiệt độ nóng chảy (bên trái) và nhiệt độ sôi (bên phải) của halogenua kim loại kiềm (^oC)

X \ M	Li^+		Na^+		K^+		Rb^+		Cs^+	
F^-	842	1676	995	1702	856	1505	780	1410	684	1251
Cl^-	606	1382	800	1454	768	1417	717	1883	638	1303
Br^-	549	1310	740	1393	728	1376	681	1350	627	1300
I^-	453	1170	661	1300	682	1330	642	1305	621	1280



Hình 17 – Đường cong độ tan của các halogenua MX

Trừ LiF và một phần NaF các halogenua MX khác đều dễ tan trong nước (xem bảng 7) và độ tan của chúng (trừ NaCl) tăng khá nhanh theo nhiệt độ (hình 17). Khi kết tinh từ dung dịch, đa số halogenua kim loại kiềm tách ra ở trạng thái khan, trừ những muối sau đây tách ra ở dạng hiđrat : $LiCl.H_2O$, $LiBr.2H_2O$, $LiI.2H_2O$, $NaBr.2H_2O$, $NaI.2H_2O$, $KF.2H_2O$, $2RbF.3H_2O$, $2CsF.3H_2O$. Dưới +0,15°C, muối ăn có thể kết tinh ở dạng hiđrat $NaCl.2H_2O$.

Trong các halogenua MX, quan trọng nhất đối với thực tế là NaCl và sau đó là KCl (dùng làm phân kali).

Natri clorua (NaCl). Natri clorua là hợp chất ion có mạng lưới lập phương tâm diện. Tinh thể NaCl không có màu và hoàn toàn trong suốt đối với các tia trông thấy và tia hồng ngoại nên được dùng để làm lăng kính trong một số dụng cụ quang học. Khi nóng chảy một phần NaCl bay hơi rõ rệt nhưng với mức độ kém hơn so với KCl. Nó có vị mặn, dùng để làm thức ăn cho người và gia súc nên được gọi là *muối ăn*. Cơ thể người ta cần muối ăn để duy trì một tỉ lệ không đổi giữa nồng độ của các ion natri, kali và canxi. Huyết thanh trong máu người ta chứa 0,08% NaCl. Muối ăn tinh khiết không hút ẩm nhưng vì thường lẫn các tạp chất (chủ yếu là hợp chất của Mg và Ca) nên bị chảy rữa khi để trong không khí. Muối ăn dễ tan trong nước và độ tan không biến đổi nhiều theo nhiệt độ nên không dễ tinh chế bằng cách kết tinh lại, trong khi đó kali clorua (KCl) có độ tan biến đổi nhiều theo nhiệt độ :

Nhiệt độ, °C...	0	10	20	30	50	70	90	100
Độ tan của NaCl g/100 gam nước...	35,6	35,7	35,8	36,7	37,5	37,5	38,5	39,1
Độ tan của KCl g/100 gam nước...	28,5	32,0	34,7	42,8	48,3	48,3	53,8	56,6

Lợi dụng sự khác nhau này, người ta tách riêng muối này ra khỏi muối kia. Dung dịch đã bão hòa NaCl khi đun nóng còn có thể hòa tan KCl từ hỗn hợp của NaCl và KCl (ví dụ xinvinit) và khi để nguội sẽ cho KCl kết tinh. Làm như vậy nhiều lần có thể tách riêng KCl, NaCl ra khỏi hỗn hợp của chúng. Độ tan của NaCl ở trong nước giảm xuống khi có mặt NaOH, HCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ v.v... Lợi dụng tính chất này người ta sục khí HCl vào dung dịch bão hòa muối ăn để điều chế NaCl tinh khiết.

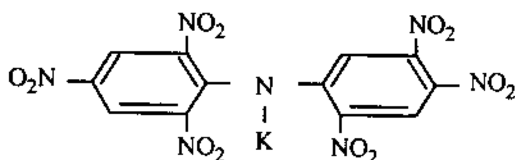
Natri clorua là nguyên liệu dùng để điều chế Na, Cl_2, HCl, NaOH và hầu hết các hợp chất khác của natri. Ngoài ra nó còn được dùng trong một số ngành công nghiệp như thực phẩm, nhuộm, thuộc da và luyện kim.

Natri clorua là hợp chất phổ biến nhất của natri ở trong thiên nhiên. Nó có trong nước biển (khoảng 3% về khối lượng), nước của các hồ nước mặn và trong khoáng vật halit (gọi là muối mỏ). Những mỏ muối lớn có thể có lớp muối dày đến hàng trăm, hàng ngàn mét.

Người ta thường khai thác muối ăn từ mỏ bằng phương pháp ngầm, nghĩa là qua các lỗ khoan dùng nước hòa tan muối ngầm ở dưới đất rồi bơm dung dịch lên để kết tinh muối ăn.

Cô đặc nước biển bằng cách đun nóng hoặc bằng cách phơi nắng tự nhiên người ta có thể kết tinh được muối ăn.

Từ nước biển người ta cũng có thể lấy ra KCl bằng cách cho nước biển tác dụng với canxi đipicrilaminat để được kết tủa màu đỏ có công thức :



Chế hóa kết tủa này với axit clohiđric, thu được KCl và đipicrilamin. Amin này lại được dùng lại và hóa chất tiêu tốn ở đây là HCl.

Cacbonat của các kim loại kiềm

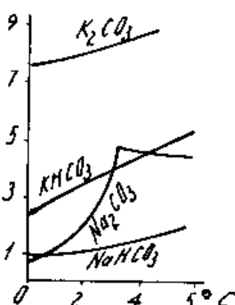
Có hai loại muối cacbonat kim loại kiềm là *hiđrocacbonat* $MHCO_3$ và *cacbonat* M_2CO_3. Riêng Li không tạo nên muối hiđrocacbonat từ dung dịch các hiđrocacbonat kết tinh ở dạng bột nhỏ và khan. Tất cả các hiđrocacbonat và cacbonat kim loại kiềm đều tan nhiều (hình 18) ở trong nước (trừ Li_2CO_3 ít tan và $NaHCO_3$ hơi ít tan). Chúng bị thủy phân ở trong nước, muối cacbonat trung tính cho môi trường kiềm mạnh và muối hiđrocacbonat cho môi trường kiềm rất yếu.

Các hiđrocacbonat $MHCO_3$ bền ở nhiệt độ thường, khi đun nóng chúng phân hủy biến thành cacbonat trung tính :

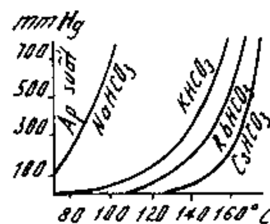


$$2MHCO_3 = M_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Độ bền nhiệt tăng lên rõ rệt từ Na đến Cs. Áp suất của khí CO_2 do hiđrocacbonat phân hủy ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở trên hình 19.



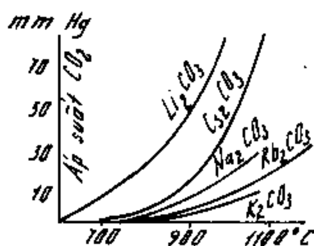
Hình 18 – Độ tan (mol/l) của natri và kali cacbonat



Hình 19 – Sự phụ thuộc của áp suất khí CO_2 vào nhiệt độ khi nhiệt phân hiđrocacbonat

Các cacbonat trung tính M_2CO_3 rất bền với nhiệt, chúng nóng chảy không bị phân hủy ở các nhiệt độ sau :

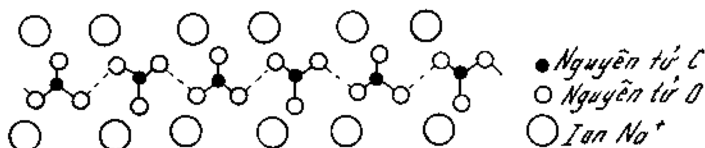
Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3
735°C	853°C	894°C	837°C



Hình 20 – Sự phụ thuộc của áp suất CO_2 vào nhiệt độ khi nhiệt phân cacbonat

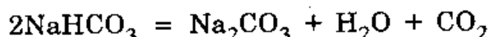
Độ bền nhiệt của chúng tăng lên từ Li đến K và giảm xuống từ K đến Cs (hình 20). Trong các muối cacbonat kim loại kiềm, quan trọng đối với thực tế là muối của natri.

Natri hiđrocacbonat ($NaHCO_3$). Natri hiđrocacbonat là chất ở dạng những tinh thể đơn tà màu trắng. Tinh thể của nó gồm những ion Na^+ và ion HCO_3^-. Những ion HCO_3^- liên kết với nhau bằng liên kết hiđro tạo thành mạch dài (hình 21).



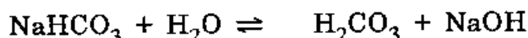
Hình 21 – Kiến trúc tinh thể của natri hiđrocacbonat

Natri hiđrocacbonat tan vừa phải ở trong nước, 1*l* nước ở 0°*C* hòa tan 70*g*, ở 20°*C*, 100*g* và ở 40°*C*, 130*g* $NaHCO_3$. Nó phân hủy ở nhiệt độ 270°*C* theo phản ứng :



$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

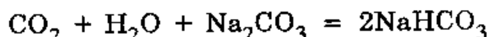
Ngay trong dung dịch, ở nhiệt độ thường nó cũng phân hủy chậm giải phóng khí CO_2. Khi đun nóng nó phân hủy mãnh liệt hơn. Khi tan trong nước, natri hiđrocacbonat bị thủy phân cho môi trường kiềm rất yếu có thể phát hiện bằng quỳ hoặc metyl da cam, nhưng không thể phát hiện được bằng phenolphtalein:



$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + NaOH$$

Natri hiđrocacbonat được dùng trong y học (gọi là thuốc muối) và trong công nghiệp thực phẩm.

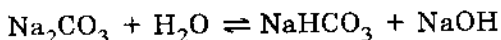
Nó là sản phẩm trung gian của quá trình điều chế natri cacbonat theo phương pháp Xonvay. Nó còn có thể điều chế bằng cách cho khí CO_2 tác dụng với dung dịch Na_2CO_3 :



$$CO_2 + H_2O + Na_2CO_3 = 2NaHCO_3$$

Natri cacbonat hay soda (Na_2CO_3). Natri cacbonat khan là chất bột màu trắng, hút ẩm và nóng chảy ở 851°*C*. Nó dễ tan trong nước, quá trình tan phát ra nhiều nhiệt do sự tạo thành các hiđrat. Từ dung dịch ở nhiệt độ dưới 32,5°*C*, natri cacbonat kết tinh dưới dạng đecahiđrat $Na_2CO_3.10H_2O$. Đây là những tinh thể đơn tà trong suốt, không màu, dễ tan trong nước và nóng chảy trong nước kết tinh ở 32,5°*C*. Giữa nhiệt độ đó và 35,4°*C*, nó mất nước biến thành heptahiđrat $Na_2CO_3.7H_2O$, trên 35,4°*C* biến thành monohiđrat $Na_2CO_3.H_2O$ và đến 107°*C* mất nước hoàn toàn biến thành sođa khan. Độ tan của các hiđrat chứa nhiều phân tử nước tăng lên theo nhiệt độ, còn độ tan của monohiđrat giảm xuống. Khi để trong không khí, đecahiđrat mất bớt nước kết tinh trở nên trắng vụn.

Khi tan trong nước, natri cacbonat bị thủy phân làm cho dung dịch có phản ứng kiềm :

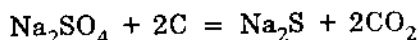


$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

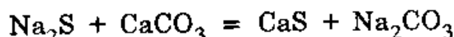
Dung dịch 0,1N có pH = 10,9 và dung dịch 1N có pH = 12,3

Sođa được dùng rộng rãi trong các ngành công nghiệp thủy tinh, đồ gốm, xà phòng, phẩm nhuộm. Nó cũng là chất đầu dùng để điều chế nhiều hợp chất quan trọng của natri như xút ăn da, borac, thủy tinh tan, cromat và đicromat.

Natri cacbonat đôi khi có trong một số hồ muối và trong tro của rong biển. Cách đây 4000 năm người cổ Ai Cập đã biết lấy soda từ các hồ muối để sản xuất thủy tinh. Từ các thế kỉ XV và XVI người ta dùng tro của rong biển để sản xuất xà phòng và thủy tinh. Trước đây trong công nghiệp, soda được sản xuất theo phương pháp sunfat do nhà hóa học người Pháp là Lơ Blăng (N.Le Blanc, 1742 – 1806) đề ra năm 1791 : nung hỗn hợp natri sunfat, đá vôi và than ở 1000°C.



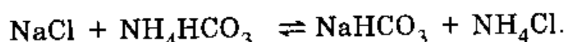
$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$



$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3$$

Hòa tan hỗn hợp sản phẩm phản ứng vào nước sẽ tách được CaS ít tan ra khỏi Na_2CO_3.

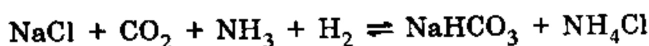
Ngày nay soda hầu như chỉ được sản xuất theo phương pháp amoniac do kĩ sư người Bỉ là Xonvay (E.Solvay, 1838 – 1922) đề ra năm 1864. Phương pháp này dựa chủ yếu vào phản ứng hóa học :



$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

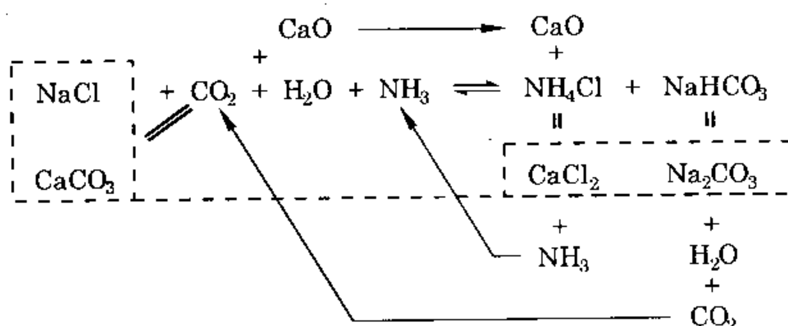
Đây là một phản ứng thuận nghịch, cả bốn chất đều tan trong nước nhưng $NaHCO_3$ hơi ít tan hơn. Ở 20°C, độ tan (trong 100g nước) của $NaHCO_3$ là 10g của NH_4HCO_3 là 21,5g của NaCl và NH_4Cl còn lớn hơn nữa.

Thực tế trong công nghiệp người ta cho khí NH_3 rồi khí CO_2 đi qua dung dịch NaCl bão hòa :



$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2 \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Lọc tách $NaHCO_3$ ra và đun nóng để chuyển thành Na_2CO_3 khan. Quá trình này giải phóng một nửa lượng CO_2 đã sử dụng. Khí CO_2 này được đưa lại vào quá trình sản xuất. Chế hóa sản phẩm phụ NH_4Cl với vôi tôi để tái sinh khí NH_3 và đưa lại vào quá trình sản xuất. Trong khi nung vôi khí CO_2 giải phóng cũng được đưa vào quá trình sản xuất. Như vậy từ những nguyên liệu ban đầu là NaCl và $CaCO_3$ phương pháp Xonvay cho phép điều chế những sản phẩm là Na_2CO_3 và $CaCl_2$ mà về mặt lí thuyết phản ứng : $2NaCl + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaCl_2$ không thể thực hiện được. Dưới đây là sơ đồ các phản ứng trong quá trình sản xuất soda theo phương pháp Xonvay :



CHƯƠNG III

KIM LOẠI KIỀM THỔ

Các kim loại kiềm thổ thuộc nhóm IIA của bảng tuần hoàn các nguyên tố. Chúng bao gồm những nguyên tố : berili (Be), magie (Mg), canxi (Ca), stronti (Sr), bari (Ba) và rađi (Ra). Chúng được gọi là *kim loại kiềm thổ* vì một mặt các oxit CaO, SrO và BaO tan được trong nước cho dung dịch kiềm mạnh và mặt khác các oxit đó có độ tan bé và độ bền nhiệt cao, nghĩa là có những tính chất của chất mà ngày xưa các nhà giả kim thuật gọi là "thổ" (nghĩa là đất). Để đơn giản khi phân loại nguyên tố, chúng tôi xếp Be và Mg vào nhóm kim loại kiềm thổ cùng với Ca, Sr và Ba. Dưới đây là một số đặc điểm của các nguyên tử kim loại kiềm thổ. (Bảng 9)

Bảng 9

Một số đặc điểm của nguyên tử các kim loại kiềm thổ

Nguyên tố	Số thứ tự nguyên tử	Cấu hình electron	Năng lượng ion hóa I, *eV*			Thế điện cực E°, *V*
			I_1	I_2	I_3	
Be	4	[He] $2s^2$	9,32	18,21	153,85	– 1,85
Mg	12	[Ne] $3s^2$	7,64	15,03	80,21	– 2,37
Ca	20	[Ar] $4s^2$	6,11	11,87	51,21	– 2,87
Sr	38	[Kr] $5s^2$	5,96	10,93	–	– 2,89
Ba	56	[Xe] $6s^2$	5,21	9,95	–	– 2,90
Ra	88	[Rn] $7s^2$	5,28	10,10	–	– 2,92

Do có hai electron hóa trị ns^2 ở ngoài cấu hình electron bền của khí hiếm, các nguyên tử kim loại kiềm thổ dễ mất hai electron đó biến thành ion M^{2+}, nghĩa là chúng là những kim loại hoạt động và hoạt tính đó tăng lên dần từ Be đến Ra. Nhưng so với kim loại kiềm ở trong cùng chu kì, kim loại kiềm thổ kém hoạt động hơn vì có điện tích hạt nhân lớn hơn và bán kính nguyên tử bé hơn.

Việc năng lượng ion hóa thứ hai lớn hơn nhiều so với năng lượng ion hóa thứ nhất cho thấy hình như các kim loại kiềm thổ dễ tạo nên ion M^+. Nhưng trên thực tế, nhiều phản ứng được thực hiện ở trong dung dịch cho nên nhiệt hiđrat hóa rất âm của các ion M^{2+} (bảng 13) đủ bù cho năng lượng ion hóa cao làm cho nguyên tử kim loại kiềm thổ dễ mất hai electron hóa trị biến thành ion M^{2+}.

Tuy có năng lượng ion hóa tương đối lớn, gấp bốn năng lượng ion hóa của kim loại kiềm (ở trong cùng chu kì) nhưng do nhiệt hiđrat hóa rất âm của các ion M^{2+} cũng gấp bốn so với ion kim loại kiềm (vì ion M^{2+} có điện tích lớn và bán kính bé) cho nên các kim loại kiềm thổ có thế điện cực tương đương kim loại kiềm.

Trong các hợp chất, các kim loại kiềm thổ chỉ có số oxi hóa +2. Be tạo nên chủ yếu những hợp chất trong đó liên kết giữa Be với nguyên tố khác là liên kết cộng hóa trị. Ca, Sr, Ba và Ra chỉ tạo nên hợp chất ion. Tuy nhiên bằng phương pháp nhiễu xạ Rơnghen, người ta xác định được rằng trong một số hợp chất, các kim loại kiềm thổ có thể có số oxi hóa +1, ví dụ như trong CaCl, hợp chất này được tạo nên từ hỗn hợp $CaCl_2$ và Ca nung nóng ở 1000°C.

Khác với kim loại kiềm, hơi của kim loại kiềm thổ chỉ bao gồm phân tử một nguyên tử.

Các ion kim loại kiềm thổ đều không có màu. Khác với kim loại kiềm, nhiều hợp chất của kim loại kiềm thổ ít tan trong nước.

Trong các nguyên tố cùng nhóm, Be khác với các kim loại kiềm thổ nhiều hơn so với Li khác với các kim loại kiềm khác. Be giống nhiều với Al còn Mg giống nhiều với Zn.

Đơn chất

Tính chất lí học. Các kim loại kiềm thổ có màu trắng bạc hoặc xám nhạt. Trong không khí Be và Mg vẫn giữ được ánh kim còn các kim loại khác mất ánh kim nhanh chóng. Dưới đây là một số hằng số vật lí quan trọng của chúng (bảng 10).

Bảng 10

Hằng số lí học quan trọng nhất của kim loại kiềm thổ

Nguyên tố	Nhiệt độ nóng chảy, °C	Nhiệt độ sôi, °C	Tỉ khối	Độ dẫn điện riêng, 1/Ω . cm
Be	1280	2507	1,86	28.10^4
Mg	650	1100	1,74	25.10^4
Ca	850	1482	1,55	$23,5.10^4$
Sr	770	1380	2,6	$3,3.10^4$
Ba	710	1500	3,6	$1,7.10^4$

Các kim loại kiềm thổ có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và tỉ khối cao hơn kim loại kiềm. Độ cứng của kim loại kiềm thổ lớn hơn và giảm dần từ Be đến Ba : Be cứng nhất, có thể vạch được thủy tinh, đến Ba chỉ hơi cứng hơn chì. Sự trội hơn về những tính chất vật lí đó có một nguyên nhân là liên kết kim loại trong kim loại kiềm thổ mạnh hơn trong kim loại kiềm, vì số electron liên kết trong kim loại kiềm thổ lớn gấp đôi. Ở đây sự biến đổi nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi không theo một chiều như trong kim loại kiềm vì các kim loại kiềm thổ có kiến trúc tinh thể khác nhau : Be, Mg và Caβ có mạng lưới lục phương, Caα và Sr, lập phương tâm diện, còn Ba, lập phương tâm khối. Độ dẫn điện riêng của kim loại kiềm thổ tương đương với độ dẫn điện riêng của kim loại kiềm. Đây là điều đáng ngạc nhiên vì mỗi nguyên tử kim loại kiềm thổ có hai electron s thì vùng s đã được xếp đầy đủ electron và kim loại sẽ không dẫn điện hoặc bán dẫn nhưng chúng lại có độ dẫn điện cao. Điều đó có thể được giải thích là vùng s và vùng p trong kim loại kiềm thổ đã che phủ nhau tạo thành vùng chưa có đủ electron làm cho kim loại dẫn điện tốt.

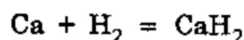
Ở nhiệt độ thường, Be dòn nhưng khi được đun nóng thì dẻo hơn, magie có tính chất cơ học tốt : dẻo có thể dát mỏng và kéo sợi được.

Các kim loại kiềm thổ dễ tạo nên hợp kim với các kim loại khác. Quan trọng nhất đối với thực tế là các hợp kim magie, chúng được dùng nhiều trong công nghiệp ôtô, máy bay và công nghiệp chế tạo máy. Hai hợp kim thông dụng của magie là macnhali và electron. *Macnhali* chứa 10 – 30% Mg và 30 – 70% Al. Macnhali cứng và bền hơn nhôm tinh khiết nhưng dễ chế hóa và dễ bào nhẵn hơn. *Electron* gồm 83% Mg, 10% Al, 5% Zn và 2% Mn. Ngoài những tính chất cơ lí rất tốt, electron còn có tỉ khối bé (∽ 1,8), chỉ hơi lớn hơn magie kim loại. Macnhali cũng như electron đều bền đối với không khí. Những hợp kim của Be có đặc tính chung là nhẹ, cứng và rất bền. Chúng được dùng trong công nghiệp máy bay, đồng hồ và kĩ thuật điện. Hợp kim của đồng chứa 2% Be cứng gấp đôi thép không gỉ, rất bền cơ học và rất bền hóa học. Hợp kim của đồng chứa ∽ 1% Be có màu vàng óng rất đẹp và gõ rất kêu. Nhưng tiếc thay việc sử dụng Be còn bị hạn chế vì nó dòn và lượng sản xuất được hiện nay là rất ít.

Trừ Be và Mg, các kim loại kiềm thổ tự do và các hợp chất dễ bay hơi của chúng khi đưa vào ngọn lửa không màu cũng làm cho ngọn lửa trở nên có các màu đặc trưng : Ca, màu đỏ da cam ; Sr, màu đỏ son và Ba, màu lục hơi vàng. Trong phân tích hóa học người ta có thể dựa vào các màu đặc trưng này để nhận ra các kim loại đó. Trừ Be, tất cả các kim loại kiềm thổ khác đều có nhiều đồng vị thiên nhiên. Riêng Ra có tính phóng xạ tự nhiên.

Tính chất hóa học. Các kim loại kiềm thổ là những kim loại hoạt động đứng sau kim loại kiềm. Trong các phản ứng, chúng cũng thể hiện tính khử và tính khử tăng lên dần từ Be đến Ra. Radi là nguyên tố phóng xạ và nói chung rất giống với bari.

Khi đun nóng, các kim loại Ca, Sr và Ba tác dụng dễ dàng với hiđro tạo thành hiđrua ion MH_2. Ví dụ như Ca kết hợp với H_2 ở 150°C :



$$Ca + H_2 = CaH_2$$

Các hiđrua ion của kim loại kiềm thổ bền hơn hiđrua ion của kim loại kiềm. Ở áp suất lớn của khí hiđro (200*atm*) và khi có mặt MgI_2, Mg có thể kết hợp với hiđro ở nhiệt độ 570°*C* tạo thành MgH_2. Đó là chất bột màu xám và bền trong không khí.

Khi để trong không khí và ở nhiệt độ thường, Be và Mg bị bao phủ lớp oxit rất mỏng và bền ngăn cản chúng tác dụng tiếp tục với oxi, còn Ca, Sr và Ba nhanh chóng tạo nên lớp màu vàng nhạt, trong đó ngoài oxit còn có một phần peoxit và nitrua. Khi bị cọ xát, Ba có thể bốc cháy. Trong không khí ẩm, Ca, Sr và Ba tạo nên lớp cacbonat. Như vậy Ca, Sr và Ba phản ứng với không khí như natri, cho nên cần cất giữ các kim loại này ở trong bình rất kín hoặc ngâm trong dầu hỏa khan. Khi được đốt nóng ở trong không khí, tất cả các kim loại kiềm thổ cháy tạo nên oxit MO (M là kim loại kiềm thổ) và phản ứng phát ra nhiều nhiệt.

Ví dụ :

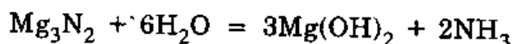


$$2Mg + O_2 = 2MgO, \qquad \Delta H^o = -610\ kJ/mol$$

Riêng Mg, khi cháy còn phát ra ánh sáng chói và giàu tia tử ngoại nên được dùng để làm pháo sáng và dùng trong nhiếp ảnh. Để có ánh sáng chụp ảnh khi trời râm hay tối trước kia người ta đốt hỗn hợp gồm có bột Mg và một trong các chất oxi hóa như $KClO_3$, $KMnO_4$ hay KNO_3. Về khả năng mất hai electron, Mg thua các kim loại kiềm thổ khác như Sr và Ba, nhưng nó có ái lực với oxi lớn hơn hai kim loại đó. Sở dĩ như vậy là vì sự kết hợp của ion Mg^{2+} có kích thước bé với ion O^{2-} cũng có kích thước bé đưa đến sự tạo thành mạng lưới tinh thể sít sao của MgO và phát ra một lượng nhiệt lớn ; chính lượng nhiệt lớn này đã đốt nóng mạnh các hạt MgO được tạo nên, làm phát ra ánh sáng chói và giàu tia tử ngoại.

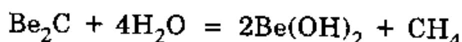
Khi đun nóng, tất cả các kim loại kiềm thổ tương tác mãnh liệt với halogen, nitơ, lưu huỳnh, photpho, cacbon, silic. Khi kim loại kiềm thổ cháy trong không khí thì ngoài oxit MO còn có nitrua M_3N_2 được tạo nên. Những nitrua đó được phát hiện dễ dàng nhờ tác dụng của chúng với hơi nước ở trong không khí giải phóng khí amoniac.

Ví dụ :

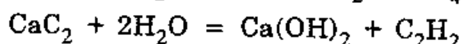


$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

Lợi dụng khả năng dễ phản ứng với O_2 và N_2, người ta dùng canxi kim loại vào việc loại O_2 và N_2 ra khỏi các khí hiếm. Khi tương tác với cacbon, riêng Be tạo nên Be_2C là cacbua giải phóng metan khi bị thủy phân ; còn các kim loại kiềm thổ khác tạo nên MC_2 là cacbua giải phóng axetilen khi bị thủy phân :



$$Be_2C + 4H_2O = 2Be(OH)_2 + CH_4$$

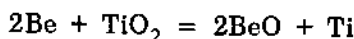


$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Tuy nhiên khi tương tác với silic, tất cả các kim loại kiềm thổ đều tạo nên silixua M_2Si.

Do có ái lực lớn với oxi, các kim loại kiềm thổ khi đun nóng có thể khử được nhiều oxit bền của các nguyên tố như B_2O_3, CO_2, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3 v.v...

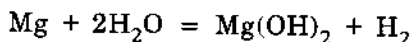
Ví dụ :



$$2Be + TiO_2 = 2BeO + Ti$$

Trong thực tế người ta dùng các kim loại kiềm thổ làm chất khử để điều chế nhiều kim loại hiếm, kim loại khó nóng chảy và cả các nguyên tố không - kim loại.

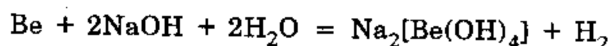
Có thế điện cực tương đương với kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ về nguyên tắc tương tác dễ dàng với nước giải phóng hidro và càng dễ dàng hơn với các dung dịch axit. Nhưng thực tế Be không tương tác với nước vì có lớp oxit bền bảo vệ. Mg không tan trong nước lạnh nhưng tan chậm trong nước nóng :



$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

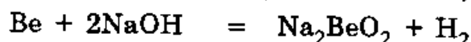
vì màng oxit MgO bảo vệ ít tan trong nước. Nếu chúng ta đánh sạch một sợi dây Mg rồi nhúng vào dung dịch muối $HgCl_2$, magie sẽ đẩy thủy ngân ra khỏi dung dịch và cùng với Hg tạo thành hỗn hống magie, lúc bấy giờ màng oxit không được tạo nên và hỗn hống magie liên tục tương tác với nước ở nhiệt độ thường.

Riêng Be còn có thể tan trong dung dịch kiềm mạnh hoặc trong kiềm nóng chảy tạo thành muối berilat và giải phóng hidro :



$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$

(dd) (natri hidroxoberilat)



$$Be + 2NaOH = Na_2BeO_2 + H_2$$

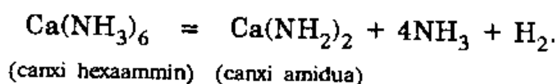
(nóng chảy) (natri berilat)

Đặc tính riêng này của Be cho thấy nó giống nhiều với Al.

Cũng như kim loại kiềm, các kim loại Ca, Sr và Ba có thể tan trong amoniac lỏng cho dung dịch màu xanh thẫm. Về bản chất và về tính chất hóa học, dung dịch màu xanh này giống dung dịch kim loại kiềm trong amoniac lỏng, nhưng khác ở chỗ là sau khi làm cho dung môi bay hơi thì dung dịch kim loại kiềm để lại kim loại kiềm, còn dung dịch kim loại kiềm thổ để lại những tinh thể vàng óng có thành phần không đổi là $M(NH_3)_6$ (M là kim loại kiềm thổ). Hiện nay người ta cũng chưa biết rõ liên kết giữa kim loại và amoniac trong những phức chất hexaammin đó. Những phức chất này cũng

như dung dịch của kim loại kiềm thổ trong amoniac lỏng khi có mặt chất xúc tác biến thành *amiđua*.

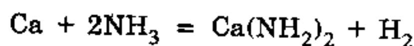
Ví dụ :



$$Ca(NH_3)_6 = Ca(NH_2)_2 + 4NH_3 + H_2.$$

(canxi hexaammin) (canxi amiđua)

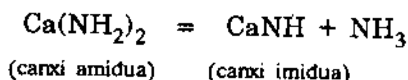
hoặc :



$$Ca + 2NH_3 = Ca(NH_2)_2 + H_2$$

Khi đun nóng ở áp suất thấp, các amiđua biến thành *imiđua*

Ví dụ :



$$Ca(NH_2)_2 = CaNH + NH_3$$

(canxi amiđua) (canxi imiđua)

Amiđua và imiđua của kim loại kiềm thổ cũng như của kim loại kiềm là những hợp chất ion, chỉ bền ở dạng tinh thể và tương tác mạnh với nước tạo thành hiđroxit và amoniac.

Khả năng tạo nên những phức chất là không đặc trưng với các kim loại kiềm thổ vì sự tạo phức là thuận lợi đối với những ion bé, có điện tích lớn và có obitan trống. Bởi vậy số phức chất của berili có nhiều hơn bari. Ta có thể kể vài phức chất của berili là $M_2[BeF_4]$ (trong đó M là kim loại kiềm) và $Be_4O(CH_3COO)_6$ – Phức chất sau không tan trong nước nhưng tan trong nhiều dung môi hữu cơ nên được dùng để chiết berili. Canxi và các kim loại kiềm thổ khác chỉ tạo phức với những hợp chất cho mạnh như axetylaxeton, axit etilenđiamintetraaxetic (EDTA).

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Cũng như kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ chỉ tồn tại trong thiên nhiên ở dạng hợp chất Ca và Mg thuộc loại nguyên tố phổ biến nhất . Ca chiếm khoảng 1,5% và Mg 1,7% tổng số nguyên tử ở trong vỏ Trái Đất. Sr và Ba là nguyên tố tương đối hiếm, mỗi nguyên tố chiếm 0,001%, còn Ra rất hiếm.

Dạng hợp chất chủ yếu của kim loại kiềm thổ tồn tại trong thiên nhiên là silicat, cacbonat và sunfat, trong đó chính cacbonat và sunfat là sản phẩm phân hủy của silicat dưới tác dụng của nhiều yếu tố thiên nhiên. Khác với kim loại kiềm, các ion kim loại kiềm thổ ít được tích lũy ở trong nước biển vì những hợp chất trên đây đều ít tan.

Khoáng vật chủ yếu của Be là berin ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) ở dạng tinh thể lăng trụ sáu cạnh trong suốt và có các màu sắc khác nhau vì có chứa một số tạp chất. Những berin tinh khiết hơn là các đá quý *izumrut* (còn gọi là êmơrôt), màu lục tươi và *aquamarin*, màu xanh lam. Berin có ở Ấn Độ, Brazin, Canada, Liên Xô (cũ), Mĩ, Nam phi và Rumani.

Khoáng vật quan trọng của Mg là cacnalit ($KCl.MgCl_2.6H_2O$), magiezit ($MgCO_3$), đolomit ($MgCO_3.CaCO_3$) v.v... Khoáng vật silicat của Mg là đá tan (talc) [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)], amiăng [$Mg_6Si_4O_{11}(OH)_6.H_2O$)] có vai trò quan trọng trong thực tế. Bột nghiền của đá tan, được dùng để làm phấn rôm, chất độn trong cao su. Amiăng dùng để làm vật liệu chống cháy ở dạng sợi, giấy, vải, và làm tấm lợp fibrô ximăng. Gần đây người ta phát hiện ra rằng những người tiếp xúc một thời gian dài với bụi amiăng có nhiều nguy cơ bị ung thư phổi. Tuy nhiên đến nay amiăng vẫn chưa bị xếp vào loại chất gây ô nhiễm môi trường. Ngoài ra Mg còn có trong chất diệp lục của lá cây, trong các mô động vật và có nhiều trong nước biển.

Canxi tập trung chủ yếu ở hợp chất cacbonat tồn tại trong thiên nhiên, dưới các dạng : *canxit*, đá vôi, đá phấn, đá hoa hoặc ở chung với magie cacbonat như đolomit. Khoáng vật quan trọng khác của canxi là thạch cao ($CaSO_4.2H_2O$), florit (CaF_2), apatit, ví dụ như floapatit [$Ca_5(PO_4)_3F$]. Ngoài ra Ca còn có trong xương của động vật, trong mô thực vật và trong nước thiên nhiên. Xương người ta chứa 80% $Ca_3(PO_4)_2$ và 13% $CaCO_3$. Ngoài ra Ca còn có trong huyết thanh dưới dạng muối photphat và xitrat. Ion Ca^{2+} có vai trò kích thích hoạt động của tim. Nhờ có ion Ca^{2+}, khi gặp không khí, máu đông lại cho nên người ta không mất hết máu khi bị sầy da.

Sr và Ba có trong các khoáng vật xeleotit ($SrSO_4$), strontianit ($SrCO_3$), baritin ($BaSO_4$) và viterit ($BaCO_3$). Ra có một lượng rất ít trong quặng của uran.

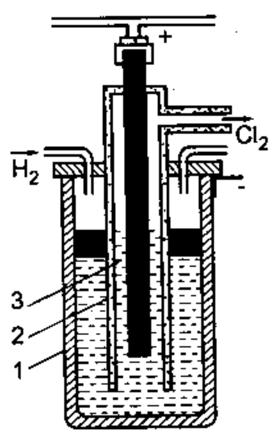
Nước ta có rất nhiều núi đá vôi ở Ninh Bình, Đông Triều, Hạ Long... có những mỏ đolomit nhỏ ở Lao Cai, Phú Thọ và Thanh Hóa, mỏ đá tan ở Yên Lập (Vĩnh Phú), mỏ amiăng ở Mai Thôn (Hòa Bình), mỏ baritin ở Hà Bắc.

Trong các kim loại kiềm thổ, chỉ có Mg được sử dụng rộng rãi nhất ở dạng hợp kim. Be kim loại được dùng để làm vật liệu cho lò phản ứng hạt nhân vì nó rất bền nhiệt, bền cơ học và bền hóa học đồng thời lại không giữ lại các nơtron sinh ra trong lò phản ứng. Be kim loại cũng là nguồn sinh ra nơtron khi được bắn phá bằng những nguyên tố nhẹ. Ngoài ra nó còn được dùng làm cửa sổ của ống Rơnghen, hợp kim của nó được dùng trong công nghiệp máy bay và điện kĩ thuật.

Nguyên tắc chung để điều chế kim loại kiềm thổ cũng giống như nguyên tắc điều chế kim loại kiềm là điện phân muối halogenua nóng chảy. Ngoài ra còn có thể dùng các chất khử để khử oxit hoặc muối của chúng thành kim loại.

Be có thể điều chế bằng cách điện phân hỗn hợp $BeCl_2$ và NaCl nóng chảy với cực âm bằng thủy ngân và ở trong khí quyển agon.

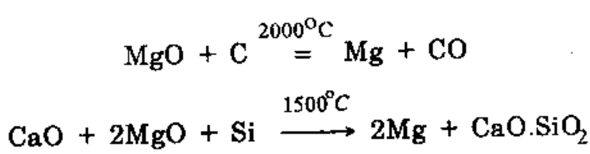
Trong công nghiệp người ta điều chế magie bằng cách điện phân cacnalit hoặc hỗn hợp của muối clorua của magie và kim loại kiềm ở nhiệt độ 700 – 750°C trong thùng điện phân làm bằng thép đồng thời là cực âm (hình 22) còn cực dương là một thanh than chì đặt trong ống sứ xốp để cho khí clo thoát ra. Để tránh không khí oxi hóa kim loại magie lỏng nổi lên trên chất điện phân, người ta cho dòng khí H_2 đi vào thùng điện phân.



Hình 22 – Sơ đồ thiết bị điện phân điều chế Mg
1. Thùng sắt, 2. Màng ngăn, 3. Cực than

Để có $MgCl_2$ người ta có thể chế hóa nước biển như sau. Cho nước biển tác dụng với vôi hoặc sữa đolomit, lọc lấy kết tủa hiđroxit rồi cho tác dụng với axit clohiđric. Ngày nay để lấy ion Mg^{2+} từ nước biển, người ta dùng nhựa trao đổi ion. Rửa nhựa đã trao đổi đó bằng axit clohiđric sẽ được $MgCl_2$.

Ngoài ra người ta có thể dùng than cốc khử MgO chế từ magiezit hay dùng ferosilic (hợp kim Fe và Si) khử hỗn hợp MgO và CaO chế từ đolomit ở nhiệt độ cao và trong chân không :



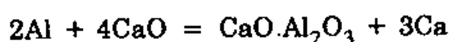
$$MgO + C \overset{2000^oC}{=} Mg + CO$$

$$CaO + 2MgO + Si \xrightarrow{1500^oC} 2Mg + CaO.SiO_2$$

Hơi magie bay lên và được làm ngưng tụ lại.

Còn Ca, Sr và Ba cũng có thể điều chế bằng cách điện phân muối clorua nóng chảy hoặc dùng nhôm hay magie khử muối đó trong chân không ở 1100 – 1200°C.

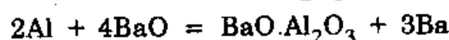
Trong quá trình nhiệt nhôm xẩy ra những phản ứng :



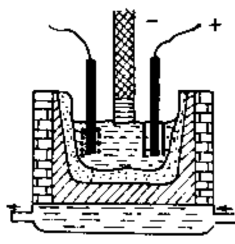
$$2Al + 4CaO = CaO.Al_2O_3 + 3Ca$$



$$2Al + 4SrO = SrO.Al_2O_3 + 3Sr$$



$$2Al + 4BaO = BaO.Al_2O_3 + 3Ba$$



Hình 23 – Sơ đồ thiết bị điện phân điều chế Ca

Hơi của kim loại kiềm thổ bay lên sẽ được làm ngưng tụ lại.

Hình 23 trình bày sơ đồ của thùng điện phân điều chế kim loại canxi. Thùng điện phân là một cái lò bên trong lót lớp than chì, đáy lò được làm nguội bằng dòng nước chảy. Cực dương làm bằng sắt và cực âm bằng than chì. Chất điện phân là $CaCl_2$ khan. Quá trình thực hiện ở điện áp 20 – 30*V*. Cường độ dòng là 3000*A* và ở nhiệt độ càng thấp càng tốt.

Rađi điều chế bằng cách điện phân dung dịch $RaCl_2$ với các điện cực bằng platin. $RaCl_2$ thu được sau một quá trình chế hóa phức tạp quặng uran.

Oxit MO của các kim loại kiềm thổ

Các oxit MO (M ở đây là kim loại kiềm thổ) là chất bột hoặc cục màu trắng. Khi nấu chảy trong lò điện rồi để nguội, chúng ở dạng tinh thể. BeO có mạng lưới tinh thể lục phương kiểu vuazit, các oxit khác có mạng lưới lập phương kiểu muối ăn. Vì có năng lượng mạng lưới rất lớn, các oxit MO rất khó nóng chảy và rất bền nhiệt, chúng có thể sôi mà không bị phân hủy :

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Năng lượng mạng lưới, *kJ/mol*...	–	3924	3476	3913	2995
Nhiệt độ nóng chảy, °*C*...	2552	2800	2570	2460	1925
Nhiệt độ sôi, °*C*...	4200	3100	3600	2500	2000

Bởi vậy một trong những công dụng lớn của các oxit đó trong thực tế là làm vật liệu chịu nhiệt. Dạng tinh thể luôn luôn kém hoạt động hơn dạng bột. BeO thực tế không tan trong nước. MgO dạng bột xốp có tan một ít và rất chậm trong nước, còn các oxit Ca, Sr, Ba khác tương tác dễ với nước tạo thành hiđroxit và phản ứng phát nhiệt nhiều :



$$MO + H_2O = M(OH)_2$$

Những oxit của Ca, Sr và Ba đều hút ẩm mạnh khi để trong không khí và có khả năng hấp thụ khí CO_2 giống như oxit của kim loại kiềm.

Ví dụ :



$$BaO + CO_2 = BaCO_3$$

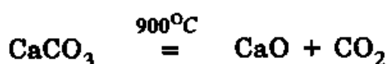
Như vậy chúng là những oxit bazơ, có thể tan trong dung dịch axit tạo thành muối. Riêng BeO khó tan trong axit nhưng dễ tan trong kiềm tạo thành muối berilat.

Ở nhiệt độ cao, các oxit MO có thể bị kim loại kiềm, nhôm, silic khử đến kim loại.

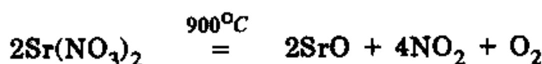
Trong thực tế BeO thường được dùng làm chất xúc tác, chén nung, lớp lót trong của lò điện và dùng trong công nghiệp thủy tinh. Một lượng rất lớn MgO được dùng để làm gạch chịu lửa, điều chế magie kim loại và làm xi măng magie. Ngoài ra nó còn được dùng làm một số dụng cụ chịu nhiệt ở trong phòng thí nghiệm như chén, thuyền và ống. CaO còn gọi là *vôi sống*, phần lớn được dùng làm vật liệu xây dựng, ngoài ra còn được dùng để làm phân bón, chất chảy trong luyện kim, nguyên liệu chế CaC_2 và $CaCO_3$. Các oxit SrO và BaO được dùng một ít trong công nghiệp thủy tinh và men.

Nguyên tắc chung của phương pháp điều chế oxit MO là nhiệt phân muối cacbonat, nitrat hoặc hiđroxit của kim loại kiềm thổ.

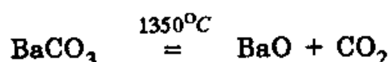
Ví dụ :



$$CaCO_3 \overset{900^oC}{=} CaO + CO_2$$



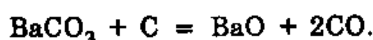
$$2Sr(NO_3)_2 \overset{900^oC}{=} 2SrO + 4NO_2 + O_2$$



$$BaCO_3 \overset{1350^oC}{=} BaO + CO_2$$

hoặc dùng than khử muối cacbonat ở nhiệt độ thấp hơn.

Ví dụ :



$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO.$$

Peoxit MO_2 của các kim loại kiềm thổ

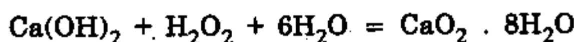
Như kim loại kiềm, các cation kim loại kiềm thổ có bán kính lớn cũng có khả năng làm bền một số anion lớn như peoxit, supeoxit. Berili không tạo nên peoxit, magie chỉ tạo nên peoxit ở dạng hiđrat có lẫn peoxit MgO_2, còn Ca, Sr và Ba tạo nên các peoxit MO_2 là chất bột có màu trắng và khó tan trong nước. Dung dịch của các peoxit này có phản ứng kiềm và có tính chất của dung dịch H_2O_2.

Khi đun nóng các peoxit phân hủy thành oxit và oxi. Như vậy ở dạng rắn hay dung dịch các peoxit MO_2 đều có tính oxi hóa nhưng với chất oxi hóa mạnh hơn, chúng thể hiện tính khử.

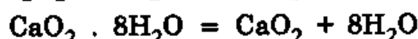
Các peoxit kim loại kiềm thổ dễ tan trong dung dịch axit giải phóng H_2O_2.

Các peoxit MO_2 có thể điều chế bằng cách đun nóng ở 100 – 130°C để làm mất nước các hiđrat peoxit $MO_2.8H_2O$, được tạo nên khi cho H_2O_2 tác dụng với hiđroxit tương ứng :

Ví dụ :



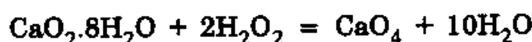
$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 + 6H_2O = CaO_2 \,.\, 8H_2O$$



$$CaO_2 \,.\, 8H_2O = CaO_2 + 8H_2O$$

Các hiđrat peoxit khi tác dụng với H_2O_2 nóng có thể tạo nên supeoxit có màu vàng.

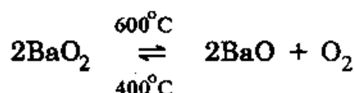
Ví dụ :



$$CaO_2.8H_2O + 2H_2O_2 = CaO_4 + 10H_2O$$

Riêng SrO_2 và BaO_2 có thể điều chế bằng cách cho oxit kết hợp trực tiếp với oxi. Quan trọng hơn hết trong các peoxit MO_2 là BaO_2.

Bari peoxit (BaO_2). BaO_2 là một chất bột màu trắng, nóng chảy ở 450^oC và nghịch từ. Nó bền ở nhiệt độ thường, khi đun nóng đến 600^oC, phân hủy thành BaO và oxi. Ngược lại ở 400^oC, BaO kết hợp trực tiếp với oxi tạo thành BaO_2 :

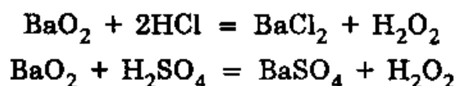


$$2BaO_2 \underset{400^oC}{\overset{600^oC}{\rightleftharpoons}} 2BaO + O_2$$

Dựa vào tính chất này, người ta có thể dùng BaO_2 để điều chế oxi từ không khí.

BaO_2 khó tan trong nước, rượu và ete nhưng dễ tan trong dung dịch axit loãng giải phóng H_2O_2.

Ví dụ :

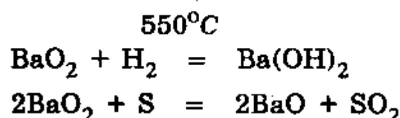


$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$$

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Khi đun nóng, BaO_2 tương tác với H_2, S, C, NH_3...

Ví dụ :



$$BaO_2 + H_2 \overset{550^oC}{=} Ba(OH)_2$$

$$2BaO_2 + S = 2BaO + SO_2$$

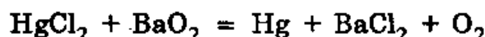
Với axit clohiđric đặc, BaO_2 giải phóng khí clo :



$$BaO_2 + 4HCl = BaCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Bari peoxit có thể khử muối của các kim loại quý và kim loại nặng thành kim loại tự do.

Ví dụ :



$$HgCl_2 + BaO_2 = Hg + BaCl_2 + O_2$$

BaO_2 được dùng để làm chất xúc tác cho phản ứng crăckinh dầu mỏ, điều chế H_2O_2 và dùng trong bom cháy.

BaO_2 có thể điều chế bằng cách nhiệt phân bari hiđroxit, nitrat hay cacbonat ở trong dòng không khí hoặc kết hợp trực tiếp bari oxit với oxi hoặc làm mất nước của hiđrat peoxit $BaO_2.8H_2O$ ở 120^oC.

Hiđroxit $M(OH)_2$ của các kim loại kiềm thổ.

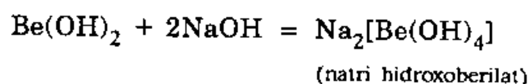
Các hiđroxit $M(OH)_2$ khan đều ở dạng bột màu trắng. $Be(OH)_2$ và $Mg(OH)_2$ rất ít tan trong nước, $Ca(OH)_2$ tương đối ít tan, các hiđroxit còn lại tan nhiều trong nước. Khi kết tinh từ dung dịch, chúng thường ở dạng hiđrat tinh thể không có màu : hiđroxit của Be và Ca ở dạng $M(OH)_2.nH_2O$ còn hiđroxit của Sr và Ba ở dạng $M(OH)_2.8H_2O$.

Khác với hiđroxit của kim loại kiềm, các hiđroxit $M(OH)_2$ đều không bền với nhiệt, khi đun nóng chúng mất nước biến thành oxit giống như LiOH. Độ bền nhiệt tăng lên từ Be đến Ba : $Mg(OH)_2$ mất nước ở 150^oC còn $Ba(OH)_2$ ở 1000^oC.

Cũng như các hiđroxit của kim loại kiềm, các hiđroxit $M(OH)_2$ đều bao gồm hoàn toàn những ion kim loại và ion OH^-. Trong dung dịch nước chúng là những chất bazơ và tính bazơ đó tăng lên từ Be đến Ba : $Be(OH)_2$ là bazơ rất yếu, $Mg(OH)_2$ là bazơ trung bình, còn $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ và $Ba(OH)_2$ là bazơ mạnh. Tuy nhiên so với hiđroxit của kim loại kiềm ở trong cùng một chu kì, tính bazơ của $M(OH)_2$ yếu hơn.

Các hiđroxit $M(OH)_2$ có khả năng hấp thụ khí CO_2 biến thành cacbonat. Tất cả đều dễ tan trong dung dịch axit tạo thành muối. Riêng $Be(OH)_2$ còn có khả năng tan trong dung dịch đậm đặc hiđroxit hay cacbonat của kim loại kiềm tạo thành hiđroxoberilat :

Ví dụ :

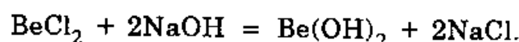


$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$$

(natri hidroxoberilat)

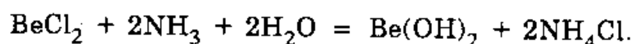
Để điều chế hiđroxit của Be và Mg người ta cho kiềm tác dụng với dung dịch muối tương ứng :

Ví dụ :



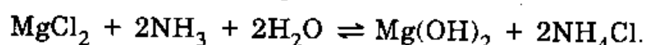
$$BeCl_2 + 2NaOH = Be(OH)_2 + 2NaCl.$$

hay :



$$BeCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

Nhưng đối với $Mg(OH)_2$, sự kết tủa sẽ không xảy ra hoàn toàn khi dùng dung dịch amoniac vì ở đây có phản ứng thuận nghịch :



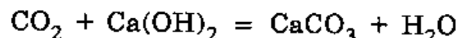
$$MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

nghĩa là $Mg(OH)_2$ có thể tan trong dung dịch muối amoni. Cũng vì lí do đó, kim loại magie tan trong dung dịch muối amoni mạnh hơn trong nước.

Để điều chế $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ và $Ba(OH)_2$, người ta cho oxit tác dụng với nước

Vôi

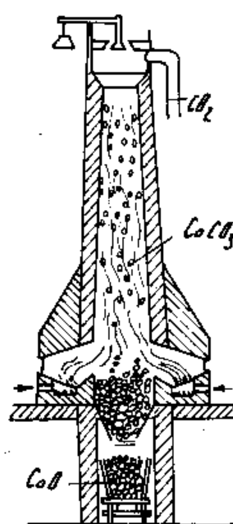
Vôi sống (CaO) tương tác với nước tạo nên hiđroxit $Ca(OH)_2$, hiđroxit này được gọi là **vôi tôi**. Vôi tôi ít tan trong nước, 1 lít nước ở 20°*C* hòa tan 1,107g $Ca(OH)_2$ và độ tan của nó giảm xuống khi nhiệt độ tăng lên. Khi hòa tan vôi vào nước, nước trong thu được là dung dịch $Ca(OH)_2$, gọi là nước vôi. Nếu tăng lượng vôi lên và khuấy kĩ sẽ được một huyền phù màu trắng trông giống như sữa gọi là *sữa vôi*. Để yên sữa vôi một thời gian, $Ca(OH)_2$ kết tủa xuống thành khối nhão. Khối nhão này mới có tính chất kết dính. Trộn khối nhão đó với cát theo tỉ lệ một phần CaO trên ba bốn phần cát và một lượng nước đủ để thành một khối nhão, sẽ được *vữa vôi*. Người ta dùng vữa vôi để kết dính các viên gạch, viên đá với nhau xây nên những công trình khác nhau. Sau một thời gian vữa vôi đông cứng dần và gắn chặt với gạch đá. Quá trình đông cứng đó xảy ra chủ yếu nhờ tương tác giữa vôi và khí cacbonic ở trong khí quyển :



$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Đồng thời trong đó cũng có tương tác một ít giữa cát là một oxit axit với vôi là một bazơ tạo nên canxi silicat.

Trong thực tế người ta sản xuất vôi bằng cách nung đá vôi ở nhiệt độ 1000°*C* trong lò đứng (hình 24). Lò hoạt động liên tục : nạp lớp đá vôi xen kẽ với lớp than cốc vào miệng lò và tháo vôi ra ở đáy lò.



Hình 24 – Lò nung vôi

Muối của các kim loại kiềm thổ

Cũng như muối kim loại kiềm, các muối ở dạng tinh thể và trong dung dịch chỉ gồm các ion. Ion kim loại kiềm thổ cũng không có màu như ion kim loại kiềm.

Trong các muối kim loại kiềm thổ, các muối clorua, bromua, iođua, nitrat, axetat, sunfat, xianua và tioxianat đều dễ tan ; muối florua khó tan trừ BeF_2 dễ tan. Muối sunfat của Be và Mg tan nhiều còn các sunfat khác tan ít, nhất là $BaSO_4$. Các muối cromat, oxalat, photphat và cacbonat (trừ $BeCO_3$ bị thủy phân mạnh trong dung dịch) đều tan ít. Độ tan của các muối biến đổi không hoàn toàn theo một chiều từ Be đến Ba mà có những cực trị ở muối này hay ở muối kia. Dưới đây là độ tan của một số muối kim loại kiềm thổ (bảng 11)

Bảng 11

Độ tan của các muối kim loại kiềm thổ *(mol/l)*

Muối	Mg	Ca	Sr	Ba
MSO_4	4,8	0,015	$7,4.10^{-4}$	$1,1.10^{-5}$
MF_2	$1,3.10^{-3}$	$2,1.10^{-4}$	$9,2.10^{-4}$	$8,3.10^{-3}$
MCl_2	5,7	7,4	3,5	1,8
MBr_2	5,6	7,5	4,2	3,4
MI_2	5,3	7,0	5,4	5,2
$M(NO_3)_2$	5,0	8,4	3,3.	0,41
MCO_3	0,011	$1,2.10^{-4}$	$6,8.10^{-5}$	$0,1.10^{-4}$

Sự biến đổi độ tan như vậy có thể hiểu được khi ta xét quan hệ giữa năng lượng mạng lưới của các muối (bảng 12) và nhiệt hiđrat hóa của các ion (Bảng 13).

Bảng 12

Năng lượng mạng lưới của một số muối kim loại kiềm thổ *(kJ/mol)*

Nguyên tố	MF_2	MI_2	MCO_3
Mg	2907	2292	3179
Ca	2610	2058	2987
Sr	2460		2719
Ba	2368		2615

Bảng 13

Nhiệt hiđrat hóa của cation kim loại kiềm thổ

Ion	Bán kính, *Å*	ΔH_{hi}, *kJ/mol*
Be^{2+}	0,35	-2472
Mg^{2+}	0,66	-1907
Ca^{2+}	0,99	-1577
Sr^{2+}	1,12	-1430
Ba^{2+}	1,34	-1288

Trong các muối của bất kì anion nào, sự giảm nhiệt hiđrat hóa của cation khi đi từ trên xuống dưới trong một nhóm, đưa đến sự giảm độ tan của muối, còn sự giảm năng lượng mạng lưới đưa đến sự tăng độ tan. Bởi vậy đối với đa số anion, độ tan có cực đại hay cực tiểu khi đi từ Mg đến Ba. Nói chung các muối có cực đại của độ tan sẽ tan nhiều và các muối có cực tiểu sẽ tan ít hơn. Muối với cực đại của độ tan, có năng lượng mạng lưới phụ thuộc vào bán kính của cation nhiều hơn so với sự phụ thuộc của nhiệt hiđrat hóa, nghĩa là năng lượng mạng lưới có vai trò lớn hơn nhiệt hiđrat hóa, còn muối với cực tiểu của độ tan có năng lượng mạng lưới phụ thuộc vào bán kính của cation ít hơn so với sự phụ thuộc của nhiệt hiđrat hóa.

Do có nhiệt hiđrat hóa rất âm hơn so với các ion kim loại kiềm, các muối kiềm thổ đều kết tinh ở dạng hiđrat tinh thể. Điều này cũng cho thấy khả năng tạo phức của các ion kim loại kiềm thổ đã lớn hơn so với kim loại kiềm.

Halogenua MX_2 của các kim loại kiềm thổ

Các halogenua MX_2 của kim loại kiềm thổ không có kiến trúc tinh thể giống nhau nhiều như các halogenua kim loại kiềm : BeF_2 là chất vô định hình, MgF_2 có mạng lưới kiểu rutin ; florua của Ca, Sr và Ba và $SrCl_2$ có mạng lưới florit ; $CaCl_2$ và $CaBr_2$ có mạng lưới rutin hơi lệch và CaI_2, SrI_2 có mạng lưới lớp.

Chúng có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi khá cao, một số bị phân hủy trước khi sôi. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng (bảng 14)

Bảng 14

Nhiệt độ nóng chảy (bên trái) và nhiệt độ sôi (bên phải) của halogenua MX_2(^oC)

X \ M	Be		Mg		Ca		Sr		Ba	
F	803	1159	1396	2239	1403	2500	1190	2289	1280	2137
Cl	440	520	715	1412	782	1600	873	–	962	1560
Br	490	520	700	–	765	840	643	p.hủy	845	–
I	510	590	650	–	575	718	402	p.hủy	740	–

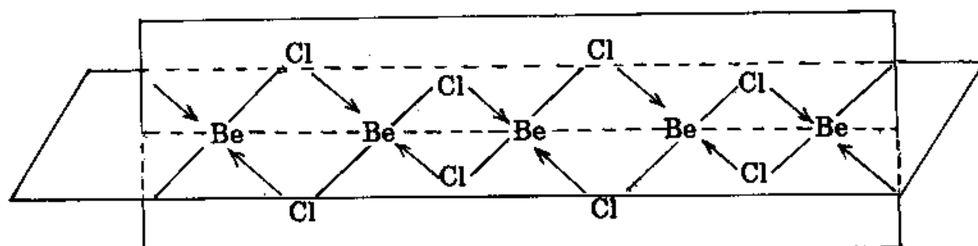
Trừ BeF_2, các florua MF_2 đều tan ít trong nước, nhất là CaF_2. Các halogenua MX_2 khác đều rất dễ tan, một số hút ẩm mạnh và chảy rữa khi để ở trong không khí.

Từ dung dịch, các florua kim loại kiềm thổ kết tinh ở dạng khan. Các halogenua khác của Be kết tinh ở dạng tetrahiđrat $BeX_2.4H_2O$ của Ca và Sr, ở dạng hexahiđrat và của Ba ở dạng đihiđrat $BaX_2.2H_2O$.

Khi đun nóng các hiđrat của halogenua Be và Mg không thể biến thành muối khan và phân hủy giải phóng hiđro halogenua HX, còn các halogenua Ca, Sr và Ba có thể mất nước biến thành muối khan. Tuy nhiên nếu đun nóng nhanh những halogenua này cũng có thể phân hủy một phần giải phóng HX. Các halogenua Be và Mg dễ tạo nên muối kép với halogenua kim loại kiềm.

Sau đây là một vài clorua kim loại kiềm thổ quan trọng.

Berili clorua ($BeCl_2$). Berili clorua là hợp chất polime có cấu tạo mạch dài.



trong đó những mặt phẳng $Be\langle^{Cl}_{Cl}\rangle Be$ vuông góc với nhau. Mỗi nguyên tử Be nối với hai nguyên tử Cl bằng liên kết cộng hóa trị bình thường và nối với hai nguyên tử Cl khác bằng liên kết cho – nhận và chất cho là nguyên tử Cl. Nó gồm những tinh thể hình kim không màu, nóng chảy ở 405°*C* và sôi ở 488°*C*.

Ở trạng thái nóng chảy, nó có độ dẫn điện trung gian giữa clorua ion (NaCl) và clorua cộng hóa trị (CCl_4). Ở trạng thái hơi, nó gồm những phân tử có cấu tạo đường thẳng Cl – Be – Cl.

Là hợp chất cộng hóa trị, berili clorua tan trong benzen. Momen lưỡng cực của nó trong benzen bằng số không. Mặt khác nó hút ẩm rất mạnh nên dễ bị chảy rữa khi để trong không khí. Nó dễ tan trong nước cho dung dịch có phản ứng axit mạnh :



$$BeCl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Be(OH)_2 + 2HCl$$

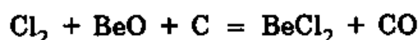
Quá trình tan của $BeCl_2$ phát ra nhiều nhiệt. Từ dung dịch, nó kết tinh ở dạng tetrahiđrat $BeCl_2.4H_2O$. Hiđrat này ở dạng những tinh thể đơn tà, không màu và cũng dễ chảy rữa khi để trong không khí. Khi đun nóng hiđrat không biến thành muối khan mà phân hủy thành BeO và HCl :



$$BeCl_2.4H_2O = BeO + 2HCl + 3H_2O$$

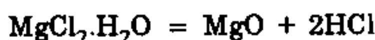
Berili clorua khan dễ kết hợp với khí NH_3 và một số hợp chất hữu cơ tạo nên những sản phẩm kết hợp. $BeCl_2$ cũng kết hợp với clorua của một số kim loại tạo thành những muối phức như $Na_2[BeCl_4]$, $Ca[BeCl_4]$.

Berili clorua khan có thể điều chế bằng cách cho khí clo khô đi qua hỗn hợp của BeO và than nung đỏ ở 900°*C* :



$$Cl_2 + BeO + C = BeCl_2 + CO$$

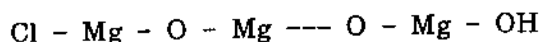
Magie clorua ($MgCl_2$). Magie clorua khan là hợp chất ở dạng những tinh thể lục phương có kiến trúc lớp. Nó không có màu, có vị đắng hút ẩm rất mạnh nên bốc khói ở trong không khí ẩm, dễ tan trong nước và trong rượu. Ở trong nước, nó tạo nên một số hiđrat ; bền hơn hết là hexahiđrat $MgCl_2.6H_2O$, kết tinh được từ dung dịch ở nhiệt độ thường. Đây là những tinh thể đơn tà không màu, hút ẩm mạnh và cũng dễ chảy rữa khi để trong không khí. Hexahiđrat cũng dễ tan trong nước và trong rượu. Khi đun nóng, nó mất dần nước, đến 119,5°*C* biến thành monohiđrat $MgCl_2.H_2O$. Ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 500°*C*), hiđrat này phân hủy thành oxit.



$$MgCl_2.H_2O = MgO + 2HCl$$

Nó có thể kết hợp với clorua kim loại kiềm tạo thành muối kép, ví dụ như cacnalit $KCl.MgCl_2.6H_2O$.

Dung dịch $MgCl_2$ 30% trộn với bột MgO (đã nung trước) thành một khối nhão màu trắng sẽ đông cứng lại sau vài giờ gọi là *xi măng magie*. Trong đó chủ yếu tạo nên hợp chất cao phân tử có kiến trúc mạch dài :



Cl – Mg – O – Mg --- O – Mg – OH

Xi măng magie bền với kiềm và axit, dễ mài trơn. Nó thường được dùng để lát sàn nhà, làm đá mài và cối xay.

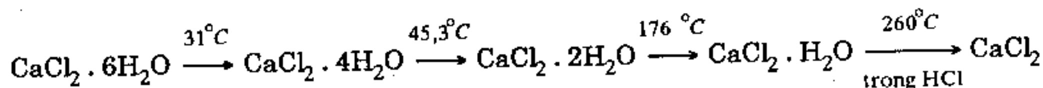
Magie clorua có rất phổ biến trong thiên nhiên, nước biển, một số nước khoáng và các khoáng vật như bisofit $MgCl_2.6H_2O$ và cacnalit $MgCl_2.KCl.6H_2O$. Nó được dùng để điều chế magie kim loại, để tẩm vải và gỗ.

Trong công nghiệp, magie clorua được tách ra từ nước biển hoặc khai thác trực tiếp từ bisofit. Trong phòng thí nghiệm, magie clorua khan có thể điều chế bằng cách cho khí clo tác dụng với magie hoặc đun nóng hỗn hợp $MgCl_2.6H_2O$ và NH_4Cl ở trong chân không.

Canxi clorua ($CaCl_2$). Canxi clorua khan là hợp chất ở dạng tinh thể lập phương, không màu, hút ẩm rất mạnh nên được dùng để làm khô các khí và một số dung môi hữu cơ như ete, benzen. Nó rất dễ tan trong nước, quá trình tan của muối khan phát ra nhiều nhiệt vì tạo nên những hiđrat, còn quá trình tan của các hiđrat tinh thể thu nhiệt. Bởi vậy độ tan của $CaCl_2$ tăng lên theo nhiệt độ :

t^oC....	–55	0	10	20	40	60	100
Độ tan của $CaCl_2$ ($g/100gH_2O$)...	42,5	60	65	74,5	115	137	159

Trong các hiđrat tinh thể, bền nhất là hexahiđrat $CaCl_2.6H_2O$, kết tinh được từ dung dịch. Đây là những tinh thể tam phương không màu, nóng chảy ở 29,92°C, cũng hút ẩm mạnh và dễ tan trong nước. Dựa vào tính hút ẩm của $CaCl_2$, người ta dùng dung dịch của nó để tưới đường phố cho đỡ bụi. Khi đun nóng, hexahiđrat mất nước dần và khi đun đến 260°C trong khí quyển HCl, mất nước hoàn toàn chuyển thành muối khan :



$$CaCl_2.6H_2O \xrightarrow{31^oC} CaCl_2.4H_2O \xrightarrow{45,3^oC} CaCl_2.2H_2O \xrightarrow{176\ ^oC} CaCl_2.H_2O \xrightarrow[\text{trong HCl}]{260^oC} CaCl_2$$

Hexahiđrat khi trộn với tuyết theo tỉ lệ 1,5 : 1 tạo thành hỗn hợp có khả năng làm lạnh đến –54°C. Dung dịch $CaCl_2$ đôi khi cũng được dùng để làm chất lỏng duy trì những nhiệt độ nhất định. Nhiệt độ hóa rắn và nhiệt độ sôi của các dung dịch đó tùy thuộc vào nồng độ của $CaCl_2$.

$gCaCl_2/100g\ H_2O$...	25	41,5	69	101	137,5	178	222	268
Nhiệt độ sôi, °C...	105	110	120	130	140	150	160	170
$gCaCl_2/100g\ H_2O$...	5	10	15	20	25	30	32,5	
Nhiệt độ hóa rắn, °C...	–2,4	–5,9	–11	–16,6	–29,9	–48	–51	

Canxi clorua khan có thể kết hợp với amoniac, rượu, axeton tạo nên những sản phẩm như $CaCl_2.8NH_3$, $CaCl_2.3C_2H_5OH$, $CaCl_2.(CH_3)_2CO$. Do đó không thể dùng $CaCl_2$ để làm khô những chất đã kể trên đây. Nó cũng kết hợp với clorua kim loại kiềm và kiềm thổ tạo nên những muối kép như $KCl.3CaCl_2$, $CaCl_2.BaCl_2$.

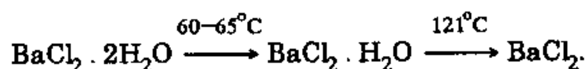
Canxi clorua khan được dùng làm chất xúc tác cho một số phản ứng hữu cơ. Dung dịch canxi clorua dùng để tẩm vải và gỗ làm cho chúng không cháy.

Canxi clorua có trong nước biển, một số nước khoáng và trong các khoáng vật clorocanxit ($CaCl_2$) và tachidrit ($CaCl_2.2MgCl_2.12H_2O$).

Canxi clorua là sản phẩm phụ của nhiều quá trình sản xuất, ví dụ như soda, kali clorat chẳng hạn. Canxi clorua khan có thể điều chế bằng cách làm mất nước của hexahidrat $CaCl_2.6H_2O$ ở trong khí HCl hoặc cho khí HCl đi qua canxi oxit hay canxi cacbonat đốt nóng.

Bari clorua ($BaCl_2$). Bari clorua khan là chất ở dạng tinh thể đơn tà không màu, rất dễ tan trong nước (1 lít nước ở 20°*C* hòa tan 360g $BaCl_2$), hầu như không tan trong rượu tuyệt đối nhưng tan trong hỗn hợp rượu – nước.

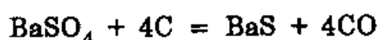
Từ dung dịch, nó kết tinh ở dạng hiđrat $BaCl_2.2H_2O$ gồm những tinh thể tà phương không màu, bền ở trong không khí. Khi đun nóng, hiđrat mất nước chuyển thành monohiđrat rồi thành muối khan :



$$BaCl_2 . 2H_2O \xrightarrow{60-65^oC} BaCl_2 . H_2O \xrightarrow{121^oC} BaCl_2.$$

Trong kĩ thuật, $BaCl_2$ được dùng để làm mềm nước (loại sạch $CaSO_4$) cung cấp cho nồi hơi. Trong phòng thí nghiệm hóa học, nó là thuốc thử dùng chủ yếu để định tính và định lượng ion SO_4^{2-} và dùng để điều chế một số muối khác của bari. $BaCl_2$ là chất độc mạnh nên còn được dùng để làm thuốc trừ sâu trong nông nghiệp.

Trong công nghiệp $BaCl_2.2H_2O$ được điều chế bằng cách, nung ở 900 – 1000°*C* hỗn hợp baritin, than và canxi clorua (là sản phẩm phụ của nhà máy điều chế soda theo phương pháp Xonvay) trong lò lửa ngọn :



$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$



$$BaS + CaCl_2 = CaS + BaCl_2$$

Hoặc được điều chế bằng cách hòa tan viterit ($BaCO_3$) trong axit clohiđric.

Sunfat MSO_4 của các kim loại kiềm thổ

Các sunfat MSO_4 là những chất ở dạng tinh thể, $BeSO_4$ và $MgSO_4$ tan rất nhiều trong nước còn các sunfat khác tan rất ít trong nước, nhất là $BaSO_4$. Dựa vào tính ít tan của $BaSO_4$, người ta định tính và định lượng ion Ba^{2+} và ion SO_4^{2-}. Độ tan của các sunfat này trong dung dịch axit sunfuric đặc tăng lên nhờ sự tạo thành những hợp chất kép dễ tan $MSO_4.H_2SO_4$.

Từ dung dịch, các sunfat của Be, Mg và Ca kết tinh ở dạng hiđrat còn $SrSO_4$ và $BaSO_4$ ở dạng khan.

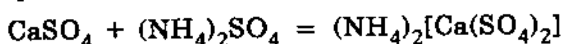
Tất cả các sunfat kim loại kiềm thổ khi nóng chảy đều phân hủy, khó phân hủy nhất là $BaSO_4$ (ở 1580°*C*).

Trừ $BaSO_4$, các sunfat MSO_4 khác có thể tạo nên với sunfat kim loại kiềm M'_2SO_4 những muối kép có công thức chung là $M'_2M(SO_4)_2$ (ở đây M' là kim loại kiềm).

Trong các sunfat MSO_4, quan trọng với thực tế là canxi sunfat.

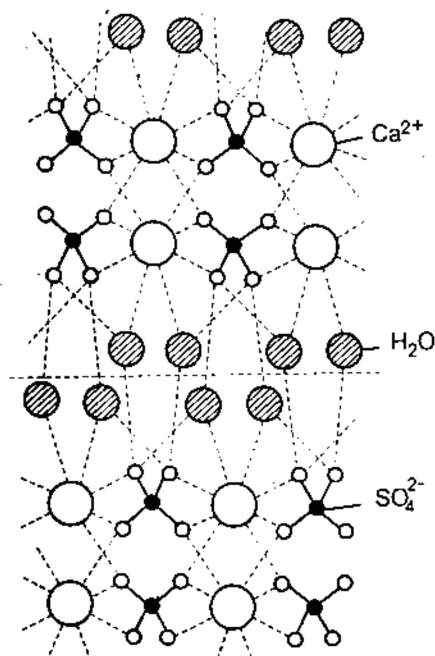
Canxi sunfat ($CaSO_4$). Canxi sunfat khan là hợp chất tồn tại dưới một vài dạng tinh thể khác nhau (đơn tà và tà phương) có màu trắng, tan ít ở trong nước (ở 18°*C* nó tan khoảng 202mg trong 100g nước) và độ tan ít biến đổi theo nhiệt độ. Trong thiên nhiên nó tồn tại ở dạng khoáng vật anhiđrit ($CaSO_4$). Đây là những tinh thể tà phương, thường có màu xám hoặc xanh lam vì chứa tạp chất. Từ dung dịch ở nhiệt độ trên 66°*C*,

canxi sunfat kết tinh dưới dạng muối khan và ở dưới nhiệt độ đó, ở dưới dạng hiđrat $CaSO_4.2H_2O$. Đihiđrat gồm những tinh thể đơn tà sáu mặt trong suốt, không có màu và khó tan trong nước. Nó tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng thạch cao ($CaSO_4.2H_2O$). *Thạch cao* thường ở dạng những tập hợp vi tinh thể đơn tà dính với nhau, có màu trắng hoặc có màu xám hay hung tùy thuộc vào những tạp chất chứa ở trong đó. Thạch cao có kiến trúc lớp (hình 25) nên tinh thể của nó có thể tách thành lá mỏng. Thạch cao mềm hơn anhiđrit. Sở dĩ như vậy là vì ở trong thạch cao, lớp này liên kết với lớp kia nhờ liên kết hiđro tạo nên giữa phân tử H_2O với các ion Ca^{2+} và SO_4^{2-}, trong khi đó anhiđrit có kiến trúc hoàn toàn ion chỉ gồm Ca^{2+} và SO_4^{2-}. Độ tan của thạch cao ở trong nước chứa amoni sunfat tăng lên nhờ phản ứng tạo thành muối phức :

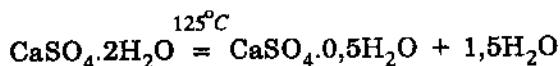


$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 = (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

Khi được đun nóng đến 125^oC, thạch cao mất một phần nước biến thành hemihiđrat $CaSO_4.0,5H_2O$ gọi là *thạch cao nung* :



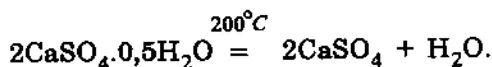
Hình 25 – Cắt ngang tinh thể thạch cao $CaSO_4 . 2H_2O$ theo phương vuông góc với lớp



$$CaSO_4.2H_2O \overset{125^oC}{=} CaSO_4.0,5H_2O + 1,5H_2O$$

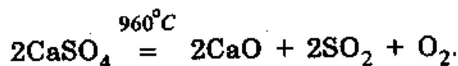
Thạch cao nung là chất bột màu trắng sau khi được nhào trộn với nước có khả năng đông cứng nhanh do quá trình kết tinh chen chúc của những vi tinh thể thạch cao. Lợi dụng tính chất này, người ta dùng thạch cao nung để nặn tượng, làm khuôn đúc, làm vật liệu xây dựng và bó chỉnh hình trong y học. Trộn thạch cao nung với nước, chất keo và chất màu vô cơ người ta làm được những khối đá giống như đá cẩm thạch.

Được nung đến 200^oC, thạch cao nung mất nước hoàn toàn biến thành muối khan :



$$2CaSO_4.0,5H_2O \overset{200^oC}{=} 2CaSO_4 + H_2O.$$

Muối khan này cũng tương tác với nước biến thành thạch cao nhưng không có khả năng đông cứng. Ở nhiệt độ 500^oC, canxi sunfat chuyển thành dạng không tan trong nước và không tương tác với nước. Đến 960^oC canxi sunfat phân hủy :



$$2CaSO_4 \overset{960^oC}{=} 2CaO + 2SO_2 + O_2.$$

Hỗn hợp của thạch cao, cát, than và đất sét được nung trên 1000^oC ở trong lò quay cho ximăng và khí SO_2 (khí này được dùng để điều chế axit sunfuric.

Cacbonat MCO_3 của các kim loại kiềm thổ

Các cacbonat kim loại kiềm thổ MCO_3 là những chất ở dạng tinh thể. Trừ $BeCO_3$, các cacbonat khác đều tan ít trong nước, cho nên chúng tồn tại tự do ở trong thiên nhiên.

Khác với cacbonat kim loại kiềm M_2CO_3, các cacbonat MCO_3 đều không bền với nhiệt, độ bền nhiệt tăng lên dần từ Be đến Ba :

Chất	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
Nhiệt độ phân hủy, ^oC ...	450	894	1289	1350

Các cacbonat Ca, Sr và Ba tan được ở trong nước có chứa khí CO_2 nhờ chuyển thành muối hiđrocacbonat $M(HCO_3)_2$ tương đối dễ tan. Khác với các hiđrocacbonat kim loại kiềm $MHCO_3$, các hiđrocacbonat kim loại kiềm thổ $M(HCO_3)_2$ không tách ra ở trạng thái tự do mà chỉ tồn tại trong dung dịch. Khi đun nóng dung dịch, các hiđrocacbonat kim loại kiềm thổ cũng mất khí CO_2 biến thành cacbonat không tan.

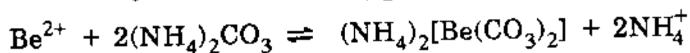
Khi cho Na_2CO_3 tác dụng với dung dịch muối của kim loại kiềm thổ sẽ thu được kết tủa cacbonat bazơ của berili và của magie (trong đó cacbonat bazơ của berili có thành phần biến đổi $xBe(OH)_2.yBeCO_3$) và kết tủa cacbonat trung hòa của canxi, stronti và bari. Sở dĩ như vậy là vì ion Be^{2+} và ion Mg^{2+} bị thủy phân khá mạnh ở trong dung dịch còn những ion Ca^{2+}, Sr^{2+} và Ba^{2+} không bị thủy phân. Các cacbonat trung hòa $BeCO_3$ và $MgCO_3$ chỉ có thể kết tủa được từ dung dịch có dư khí CO_2 tan hay từ dung dịch $NaHCO_3$.

Ví dụ :



$$MgCl_2 + 2NaHCO_3 = MgCO_3 + 2NaCl + H_2O + CO_2$$

Khi cho $(NH_4)_2CO_3$ tác dụng với dung dịch muối berili, mới đầu thu được kết tủa cacbonat sau đó kết tủa này tan trong $(NH_4)_2CO_3$ dư theo phản ứng chung :



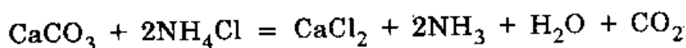
$$Be^{2+} + 2(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2[Be(CO_3)_2] + 2NH_4^+$$

Nguyên nhân của sự hòa tan kết tủa cacbonat bazơ là sự tạo phức của ion Be^{2+} có bán kính bé với ion CO_3^{2-}. Trên thực tế người ta lợi dụng tính chất này để tách ion Be^{2+} khỏi ion Al^{3+}, ion này không tạo phức với ion CO_3^{2-} mà tách ra dưới dạng kết tủa hiđroxit.

Trong các cacbonat MCO_3, quan trọng hơn hết đối với thực tế là canxi cacbonat.

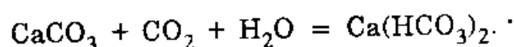
Canxi cacbonat ($CaCO_3$). Khi kết tinh từ dung dịch nóng, canxi cacbonat lúc đầu xuất hiện dưới dạng những tinh thể tà phương rất bé. Khi để nguội, những tinh thể này chuyển dần sang dạng mặt thoi. Từ dung dịch nguội, canxi cacbonat kết tinh ở dạng kết tủa vô định hình ; nếu để tiếp xúc với dung dịch, kết tủa đó sẽ chuyển dần sang dạng tinh thể mặt thoi.

Canxi cacbonat tan ít trong nước (1 lít nước ở 25°C hòa tan 0,014g$CaCO_3$), nên dễ kết tủa khi trong dung dịch có các ion CO_3^{2-} và Ca^{2+}. Nó tan nhiều hơn trong nước chứa amoni clorua, khi đun sôi với dung dịch amoni clorua nó phân hủy hoàn toàn :



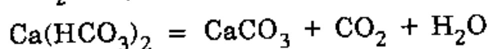
$$CaCO_3 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

Trong nước chứa khí CO_2, độ tan của $CaCO_3$ tăng lên nhờ tạo thành muối hiđrocacbonat tan :



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

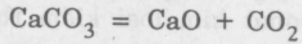
Đây là phản ứng ăn mòn đá vôi ở trong thiên nhiên và do phản ứng này trong nước sông thường có một lượng $Ca(HCO_3)_2$. Khi tiếp xúc với không khí hoặc đun nóng nước, hiđrocacbonat sẽ mất khí CO_2 chuyển thành cacbonat không tan lắng xuống :



$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Tính chất này giải thích sự tạo thành những thạch nhũ có hình dáng rất đẹp ở trong các hang động của những núi đá vôi và sự tạo thành cặn cáu trong ấm đun nước và nồi hơi.

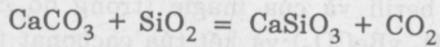
Canxi cacbonat phân hủy ở khoảng 900^oC thành vôi và khí cacbonic :



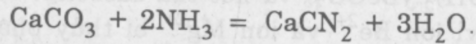
$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Ở nhiệt độ cao, nó tương tác với một số oxit như SiO_2, Al_2O_3 và NO_2, với khí NH_3 v.v...

Ví dụ :

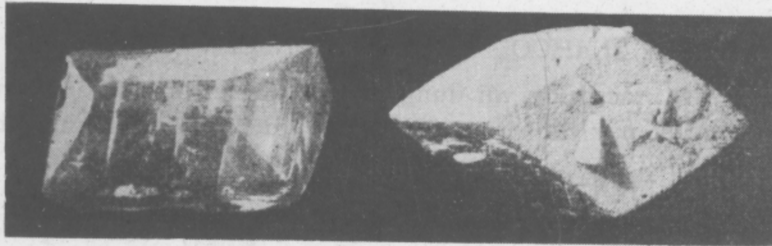


$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

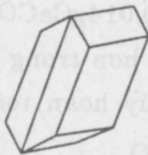


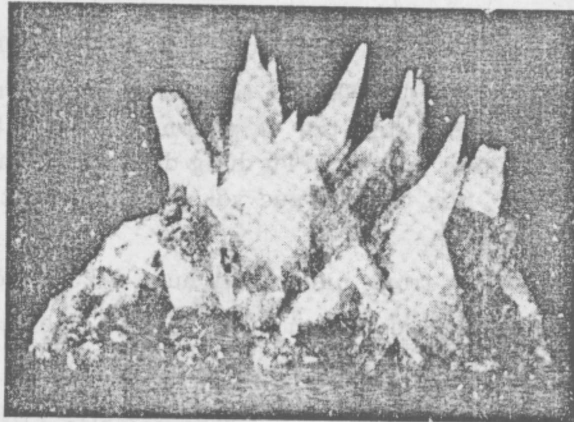
$$CaCO_3 + 2NH_3 = CaCN_2 + 3H_2O$$

Trong thiên nhiên, canxi cacbonat tồn tại dưới hai khoáng vật : canxit có tinh thể thuộc hệ mặt thoi (hình 26) đồng hình với $NaNO_3$ và aragonit có tinh thể thuộc hệ tà phương (hình 27) đồng hình với KNO_3. Canxit có phổ biến hơn rất nhiều so với aragonit.



Hình 26 – Tinh thể canxit.





Hình 27 – Tinh thể aragonit.

Những dạng khác nhau của canxit là đá băng đảo, đá vôi, đá cẩm thạch và đá phấn. *Đá băng đảo* có nhiều ở Băng đảo là dạng hoàn hảo nhất của canxit, thường gặp dưới dạng những tinh thể lớn, trong suốt và không có màu. Nó có tính lưỡng chiết nên được dùng làm kính nicôn trong các dụng cụ quang học. Dạng canxit phổ biến rộng rãi nhất là đá vôi, thường được hình thành dưới dạng những núi lớn. *Đá vôi* được dùng để sản xuất vôi, khí cacbonic, xi măng, dùng làm chất chảy trong luyện kim, làm đá in litô v.v... *Đá cẩm thạch* là một dạng đá vôi được tạo nên trong điều kiện áp suất và nhiệt độ cao.

Nó có nhiều màu khác nhau như xám, đen, đỏ, nâu, lục, trắng sữa, được dùng nhiều để làm vật liệu xây dựng, vật liệu trang trí trong các công trình văn hóa và làm bảng điện. *Đá phấn* là dạng mềm của đá vôi, do các vỏ và xương của các sinh vật cổ xưa tích tụ lại mà tạo thành. Nó có màu trắng và được dùng để làm phấn viết bảng, chất màu, chất độn trong cao su, bột đánh bóng kim loại. Để làm kem đánh răng người ta dùng $CaCO_3$ tinh khiết hơn.

Nước cứng

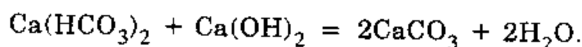
Nước thiên nhiên thường chứa các muối tan của các kim loại như Ca, Mg và Fe. Để chỉ lượng muối tan này, người ta dùng đại lượng *độ cứng của nước*. Có hai loại độ cứng : độ cứng tạm thời và độ cứng lâu dài. *Độ cứng tạm thời* chỉ lượng muối hiđrocacbonat như $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ ít hơn và đôi khi cả $Fe(HCO_3)_2$. Sở dĩ được gọi như vậy là vì độ cứng đó mất đi khi đun sôi nước, lúc đó muối hiđrocacbonat đã tan biến thành cacbonat không tan lắng xuống thành cặn cáu. Dựa vào màu của cặn cáu này người ta có thể đánh giá gần đúng lượng $Fe(HCO_3)_2$ có ở trong nước : cặn cáu có màu trắng khi trong nước không có $Fe(HCO_3)_2$ và có màu đỏ khi có nhiều muối đó. *Độ cứng lâu dài* chỉ lượng muối không kết tủa khi đun sôi, thường là sunfat, clorua của Ca và Mg. Có vai trò quan trọng nhất trong các muối này là $CaSO_4$, khi đun cạn một lượng lớn nước nó lắng xuống dưới dạng cặn cáu rất rắn chắc bám vào nồi. Tổng của độ cứng tạm thời và độ cứng lâu dài gọi là *độ cứng chung* của nước. Độ cứng của nước có thể tính bằng số mili đương lượng gam (*mdlg*) của các kim loại hóa trị hai có trong 1 lít. Nước rất mềm có độ cứng chung < 1,5 *mdlg/l* ; nước mềm, từ 1,5 – 4 ; nước trung bình từ 4 – 8, nước cứng, từ 8–12 và nước rất cứng > 12. Nước thiên nhiên mềm nhất là nước mưa và tuyết, chúng hầu như không chứa các muối tan.

Khi đun nóng nước ở trong nồi hơi, bề mặt được đốt nóng của nồi hơi sẽ bị phủ một lớp cặn cáu. Lớp cặn cáu này dẫn nhiệt kém làm cho nồi hơi tiêu tốn nhiều nhiệt, chỉ một lớp cặn cáu dày 1*mm* cũng đã làm tốn thêm 5% nhiên liệu. Mặt khác khi thành nồi bị cách biệt với nước bởi lớp cặn cáu, nồi bị đốt nóng tới nhiệt độ rất cao nên dễ bị rỉ, trở nên kém bền và có thể gây nổ. Ngoài ra nước cứng cũng bất lợi đối với một số ngành công nghiệp, ví dụ như công nghiệp nhuộm. Khi giặt quần áo, nước cứng làm tốn nhiều xà phòng vì tạo nên với xà phòng những kết tủa khó tan và kết tủa này sẽ làm bẩn quần áo.

Người ta làm mềm nước theo các phương pháp khác nhau.

Muốn phá độ cứng tạm thời, cho thêm vào nước một lượng $Ca(OH)_2$ tương ứng với lượng hiđrocacbonat đã xác định trước bằng phương pháp phân tích hóa học. Các hiđrocacbonat của Mg, Ca biến thành cacbonat sẽ lắng xuống.

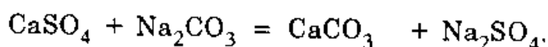
Ví dụ :



$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

Muốn phá độ cứng lâu dài, cho thêm vào nước một ít Na_2CO_3. Các muối clorua, sunfat của Mg, Ca chuyển thành kết tủa.

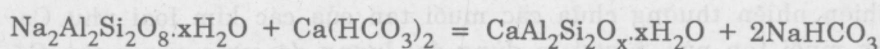
Ví dụ :



$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

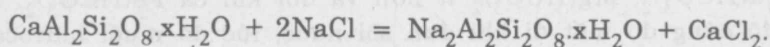
Sau cùng để lắng nước và lấy phần nước trong để dùng. Có thể thay Na_2CO_3 bằng natri photphat Na_3PO_4 hoặc hexametaphotphat $(NaPO_3)_6$ để làm mềm nước.

Ngày nay người ta dùng rộng rãi *phương pháp trao đổi ion*. Phương pháp này lợi dụng khả năng có thể trao đổi ion của một số hợp chất cao phân tử thiên nhiên và nhân tạo gọi là *ionit*. Những hợp chất có khả năng trao đổi cation được gọi là *cationit*, những hợp chất có khả năng trao đổi anion được gọi là *anionit*. Một cationit thường dùng để làm mềm nước là *zeolit* có thành phần là $Na_2Al_2Si_2O_8.xH_2O$ (xem mục silicat mạng lưới), ion Na^+ ở trong mạng lưới tinh thể của zeolit đó có một khả năng di chuyển nhất định. Khi dội nước cứng qua các hạt zeolit, một số ion Na^+ đi vào nước nhường chỗ lại cho các ion Ca^{2+}, Mg^{2+} và Fe^{2+} có ở trong nước. Quá trình trao đổi cation đó xẩy ra ví dụ như sau :



$$Na_2Al_2Si_2O_8.xH_2O + Ca(HCO_3)_2 = CaAl_2Si_2O_x.xH_2O + 2NaHCO_3$$

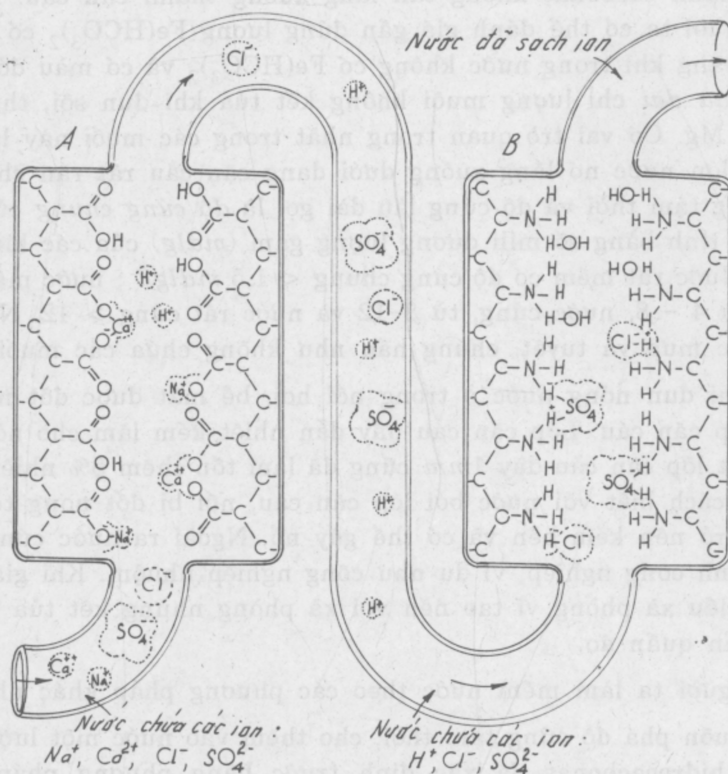
Để tái sinh lại zeolit đã sử dụng, cần cho dung dịch bão hòa NaCl đi qua zeolit đó, ở đây xẩy ra quá trình trao đổi :



$$CaAl_2Si_2O_8.xH_2O + 2NaCl = Na_2Al_2Si_2O_8.xH_2O + CaCl_2.$$

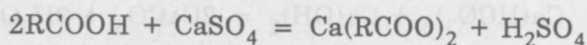
Như vậy quá trình làm mềm nước bằng zeolit chỉ tiêu tốn một vật liệu tương đối rẻ tiền là muối ăn.

Muốn loại trừ cả cation và anion ở trong nước, người ta cho nước cứng lần lượt đi qua hai cột (hình 28) một cột đựng nhựa cationit và một cột đựng nhựa anionit. Nhựa cationit ở đây là những hợp chất cao phân tử hữu cơ chứa nhóm axit, có công thức chung là RCOOH(R là gốc hữu cơ phức tạp). Qua cột này, các cation ở trong nước bị giữ lại và trong nước sinh ra axit.

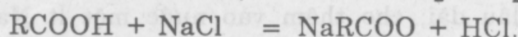


Hình 28 – Làm mềm nước bằng nhựa trao đổi ion

Ví dụ :



$$2RCOOH + CaSO_4 = Ca(RCOO)_2 + H_2SO_4$$



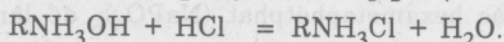
$$RCOOH + NaCl = NaRCOO + HCl$$

Nhựa anionit là những hợp chất cao phân tử hữu cơ chứa nhóm bazơ có công thức chung là RNH_3OH. Qua cột này các axit bị giữ lại .

Ví dụ :



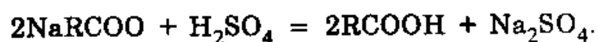
$$2RNH_3OH + H_2SO_4 = (RNH_3)_2SO_4 + 2H_2O$$



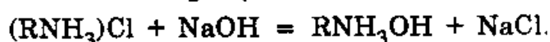
$$RNH_3OH + HCl = RNH_3Cl + H_2O.$$

Sau khi đã qua hai cột trên, trong nước thực tế sẽ không còn có những ion nữa. Nước đã được làm mềm bằng cách này có thể thay nước cất thường dùng ở trong phòng thí nghiệm.

Những nhựa trao đổi ion trên đây sau khi đã sử dụng để trao đổi ion có thể được tái sinh lại bằng cách dội dung dịch axit qua cột đựng nhựa cationit và dội dung dịch kiềm qua cột đựng anionit, ở đây xẩy ra các phản ứng :



$$2NaRCOO + H_2SO_4 = 2RCOOH + Na_2SO_4.$$



$$(RNH_3)Cl + NaOH = RNH_3OH + NaCl.$$

Lựa chọn những nhựa trao đổi ion thích hợp, người ta có thể loại hết tất cả các cation và anion ở trong nước làm cho nước trở nên tinh khiết. Ngoài việc làm mềm nước, những nhựa trao đổi ion còn được dùng để tách các kim loại hiếm và kim loại quý ra khỏi quặng cũng như dùng để phân chia các kim loại có những tính chất hóa học giống nhau.

CHƯƠNG IV

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IIIA

Nhóm IIIA gồm các nguyên tố : bo(B), nhôm (Al), gali (Ga), indi (In) và tali (Tl). Sau đây là một số đặc điểm của các nguyên tố đó (bảng 15).

Bảng 15

Đặc điểm của nguyên tử các nguyên tố nhóm IIIA

Nguyên tố	Số thứ tự nguyên tử	Cấu hình electron của nguyên tử	Năng lượng ion hóa I, *eV*				Thế điện cực E^o, *V*
			I_1	I_2	I_3	I_4	
B	5	$[He]2s^22p$	8,30	25,15	37,92	259,30	Không xác định được
Al	13	$[Ne]3s^23p$	5,95	18,82	28,44	119,96	-1,66
Ga	31	$[Ar]3d^{10}4s^24p$	6,0	20,43	30,6	63,8	-0,53
In	49	$[Kr]4d^{10}5s^25p$	5,8	18,79	27,9	57,8	-0,342
Tl	81	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p$	6,1	20,32	29,7	50,5	+0,72*

* Đối với $Tl^+ + e = Tl$, $E^o = -0,3363V$

Nguyên tử của tất cả các nguyên tố nhóm này đều có chung một lớp electron hóa trị là ns^2np. Trong chu kì của bảng tuần hoàn, các nguyên tố B và Al đứng ngay sau các kim loại kiềm thổ nên lớp electron tiếp theo ở phía trong lớp electron hóa trị gồm có 2 và 8 electron tương ứng, nghĩa là lớp vỏ electron bền của các khí hiếm. Còn các nguyên tố Ga, In và Tl đứng sau những dãy nguyên tố chuyển tiếp nên lớp electron tiếp theo ở phía trong lớp electron hóa trị gồm có không phải 8 mà 18 electron. Với cấu hình electron như vậy của các nguyên tử, các nguyên tố trong nhóm IIIA không giống với nhau nhiều như các nguyên tố ở trong các nhóm kim loại kiềm và kiềm thổ.

Năng lượng ion hóa thứ nhất của B tương đối lớn, các năng lượng ion hóa thứ hai và thứ ba càng lớn hơn nhiều nữa. Vậy năng lượng tổng cộng cần thiết để tạo nên ion B^{3+} lớn hơn rất nhiều so với năng lượng mạng lưới của những hợp chất ion hoặc năng lượng hiđrat hóa của những ion đó ở trong dung dịch. Cho nên B không dễ mất 3 electron để tạo thành cation mà chỉ tạo nên các liên kết cộng hóa trị. Khuynh hướng tạo thành cation 3+ tăng lên rõ rệt ở Al do sự biến đổi đột ngột về kích thước nguyên tử (từ 0,88Å ở B đến 1,26Å ở Al) và do nhiệt hiđrat hóa rất âm của ion Al^{3+} ($\Delta H_h^o = -4707 kJ/mol$). Nếu B còn là nguyên tố không - kim loại thì Al là kim loại hoạt động. Từ Al đến Ga tính kim loại hơi giảm xuống, cụ thể là tổng năng lượng ion hóa

hơi tăng lên vì Ga đứng sau các kim loại chuyển tiếp nên đã chịu ảnh hưởng của sự co d. Từ Ga đến In, tính kim loại tăng lên nhưng từ In đến Tl tính kim loại lại giảm xuống, cụ thể là tổng năng lượng ion hóa tăng lên vì Tl đứng sau các nguyên tố lantanoit đã chịu ảnh hưởng của sự co f(sự co lantanoit).

Trong các hợp chất, các nguyên tố nhóm IIIA có số oxi hóa chủ yếu là +3. Tuy nhiên vì có năng lượng ion hóa thứ nhất rất bé hơn tổng năng lượng ion hóa thứ hai và thứ ba, các nguyên tố Al, Ga, In là Tl còn có khả năng cho số oxi hóa +1. Độ bền của số oxi hóa đó tăng lên dần từ Al đến Tl, ở Tl số oxi hóa +1 trội hơn số +3. Đôi khi người ta giải thích điều này bằng tính trơ của cặp electron ns^2 ở trong nguyên tử. Nhưng thật ra nguyên nhân ở đây không phải là sự tăng tính trơ của cặp electron ns^2 hoặc năng lượng ion hóa quá cao của cặp electron đó mà là sự giảm độ bền của liên kết. Ví dụ năng lượng của liên kết trong hợp chất triclorua của các nguyên tố đó là Ga 212,5, In 205,8, Tl 153,1 *kJ/mol*, trong khi tổng năng lượng ion hóa thứ hai và thứ ba của Ga là 51*eV*, của In là 46,7*eV* và của Tl là trung gian 50*eV*.

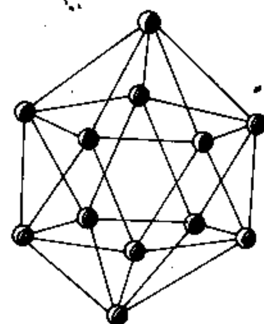
Bo không tạo nên cation ở trong dung dịch nên thế điện cực của nó không xác định được. Các nguyên tố còn lại có thế điện cực lớn hơn các kim loại kiềm thổ.

Về nhiều mặt, nói chung B giống nhiều với Si ở nhóm IVA hơn là giống với Al và các nguyên tố khác trong cùng nhóm. Ví dụ như axit boric và axit silixic là axit yếu nhưng nhôm hidroxit là chất lưỡng tính, những hợp chất của B và Si với hidro đều là chất dễ bay hơi và tự bốc cháy trong không khí, còn nhôm hidrua là chất rắn v.v...

Bo

Tính chất lí, hóa học. Bo tồn tại dưới một số dạng thù hình khác nhau. Bo vô định hình là chất ở dạng bột màu nâu sẫm, có tỉ khối là 2,45.

Ba dạng tinh thể của B đã được nghiên cứu kĩ về kiến trúc là dạng mặt thoi α, dạng mặt thoi β và dạng tứ phương. Dạng mặt thoi α có kiến trúc sít sao nhất, nó bao gồm những hình hai chục mặt B_{12} gói ghém với nhau giống như cách gói ghém sít sao kiểu lục phương của các hạt cầu. Hình vẽ 29 trình bày hình hai chục mặt, cấu tạo nên bởi 12 nguyên tử B. Liên kết giữa những hình hai chục mặt với nhau yếu hơn liên kết giữa các nguyên tử B ở trong mỗi hình hai chục mặt. Dạng tinh thể tứ phương là dạng bền nhất cấu tạo nên bởi những lớp gồm các hình hai chục mặt nối với nhau qua những lớp trung gian chứa những nguyên tử B riêng rẽ. Dạng mặt thoi β bao gồm những hình hai chục mặt gói ghém sít sao với nhau bằng các liên kết B – B giữa chúng nhưng phức tạp hơn so với dạng mặt thoi α.



Hình 29 – Hình hai chục mặt gồm 12 nguyên tử B

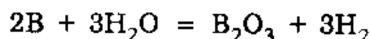
Bo tinh thể tinh khiết không có màu nhưng thường có màu đen xám, vì có lẫn tạp chất là borua của các kim loại. Nó có ánh kim, bề ngoài giống kim loại, có tỉ khối là 2,33 và cứng gần bằng kim cương. Bo vô định hình cũng như bo tinh thể đều là chất bán dẫn, độ dẫn điện của chúng tăng lên theo nhiệt độ. Bo rất khó nóng chảy (nđnc. là 2072°*C* và nđs. là 3700°*C*). Tính chất của B phụ thuộc nhiều vào mức độ tinh khiết và dạng tinh thể. Trong điều kiện thường, bo rất trơ về mặt hóa học. Bo chỉ tương tác trực tiếp với flo, nhưng khi đun nóng có thể tương tác với nhiều nguyên tố. Chẳng hạn ở 700°*C* bo cháy trong không khí, phản ứng cháy đó phát nhiệt nhiều :



$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3, \qquad \Delta H^o = -1254 kJ/mol$$

Ở 1200^oC bo tương tác với nitơ tạo thành bo nitrua (BN) và ở 2800^oC, với cacbon tạo thành bo cacbua ($B_{12}C_3$).

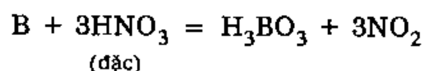
Ở nhiệt độ thường, B không tan trong nước nhưng ở nhiệt độ cao, tương tác với hơi nước tạo nên oxit và giải phóng hiđro.



$$2B + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2$$

Bo cũng không tan trong các dung dịch HCl và HF, ở dạng bột nó tan chậm trong các dung dịch đậm đặc của HNO_3, H_2SO_4, H_2O_2 và trong một số chất oxi hóa mạnh khác, tạo thành axit boric (H_3BO_3).

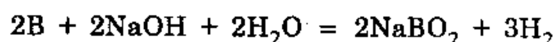
Ví dụ :



$$B + \underset{\text{(đặc)}}{3HNO_3} = H_3BO_3 + 3NO_2$$

Ở dạng bột mịn, B có thể tan trong dung dịch kiềm đặc và nóng hoặc trong kiềm nóng chảy.

Ví dụ :

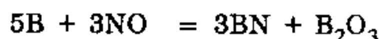


$$2B + 2NaOH + 2H_2O = 2NaBO_2 + 3H_2$$

Khi đun nóng ở trong khí quyển NH_3 hay NO, B cũng tạo thành BN :



$$2B + 2NH_3 = 2BN + 3H_2$$



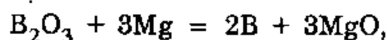
$$5B + 3NO = 3BN + B_2O_3$$

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Bo thuộc số nguyên tố tương đối phổ biến ở trong thiên nhiên. Nó có trữ lượng ở trong vỏ Quả Đất vào khoảng $5.10^{-4}\%$ tổng số nguyên tử và tồn tại dưới hai dạng đồng vị bền ^{10}B (18,87%) và ^{11}B (81,17%). Khoáng vật chính của bo là borac ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), kecnit ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) và xaxolin (H_3BO_3). Một số khoáng vật khác của bo chứa poliborat như colemamit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), inđecmit ($Mg_2B_6O_{11}.13H_2O$), borasit ($2Mg_3B_8O_{15}.MgCl_2$). Trong nước của lỗ khoan dầu mỏ và trong tro của nhiều than đá có một ít hợp chất của bo.

Trong thực tế bo nguyên tố thường được sử dụng ở dạng hợp kim, người ta dùng B cho vào thép thay dần Mo, Ni và Cr. Chỉ cần thêm 0,001 – 0,003% B vào thép, độ cứng của thép đã tăng lên nhiều.

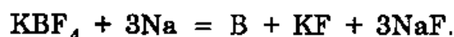
Để nâng cao độ bền hóa học của thép, người ta thường bo hóa bề mặt của những đồ bằng thép với lớp dày 0,1 – 0,5*mm*. Một số hợp kim của B được dùng để làm thanh điều chỉnh trong lò phản ứng hạt nhân.

Điều chế B nguyên tố với độ tinh khiết cao là việc hết sức khó khăn vì B có nhiệt độ nóng chảy rất cao. Bo vô định hình với độ tinh khiết khoảng 95–98% có thể điều chế bằng cách dùng kim loại magie khử bo oxit ở nhiệt độ cao.



$$B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO,$$

rồi rửa nhanh hỗn hợp sản phẩm bằng kiềm, axit clohiđric, hoặc có thể điều chế bằng cách dùng kim loại natri khử kali tetrafloborat ở nhiệt độ cao :

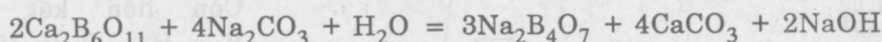


$$KBF_4 + 3Na = B + KF + 3NaF.$$

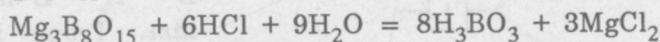
Điều chế bo tinh khiết ở dạng tinh thể là việc rất phức tạp và khó khăn. Dạng mặt thoi α có thể điều chế bằng cách nhiệt phân bo iođua (BI_3) ở trên bề mặt của tantan

nitrua hay vonfram nitrua ở 800–1000°C hoặc nhiệt phân boran. Dạng mặt thoi β điều chế được khi cho kết tinh bo nóng chảy. Dạng tứ phương điều chế được khi dùng hiđro khử BBr_3 ở nhiệt độ 1300°C rồi cho kết tinh bo ở trên những sợi làm bằng kim loại tantan hay vonfram. (Sợi bo điều chế bằng phương pháp này rất trơ và rất cứng được dùng để làm cốt cho một vài vật liệu nhẹ và hết sức bền dùng trong việc chế tạo máy bay).

Trong công nghiệp người ta lấy B từ các khoáng vật chứa poliborat. Ví dụ như chế hóa colemamit bằng kiềm hay chế hóa borasit bằng axit :



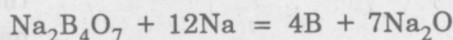
$$2Ca_2B_6O_{11} + 4Na_2CO_3 + H_2O = 3Na_2B_4O_7 + 4CaCO_3 + 2NaOH$$



$$Mg_3B_8O_{15} + 6HCl + 9H_2O = 8H_3BO_3 + 3MgCl_2$$

rồi dùng kim loại hoạt động (Mg, Na) khử $Na_2B_4O_7$ hay H_3BO_3 ở nhiệt độ cao.

Ví dụ :



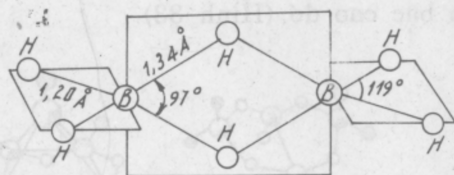
$$Na_2B_4O_7 + 12Na = 4B + 7Na_2O$$

Boran

Trên thực tế không có những bo hiđrua như BH_3, B_2H_4, B_3H_5 v.v... Điều này được giải thích là trong các hợp chất đó B chưa được bão hòa về số phối trí và trạng thái lai hóa sp^2 của B không được làm bền thêm nhờ liên kết π không định chỗ như trong các hợp chất BF_3, BCl_3 v.v...

Sự bão hòa về số phối trí có thể đạt được khi các phân tử bo hiđrua đã kể trên đây kết hợp lại với nhau thành những phân tử như B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_6H_{10} v.v...

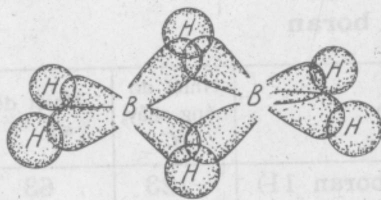
Các bohiđrua này được gọi chung là *boran*. Hiện nay người ta đã biết được khoảng 30 boran, trong đó những boran được biết kĩ nhất là B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$. Trong một thời gian dài người ta đã bàn cãi nhiều về cấu tạo của boran. Ngày nay cấu tạo đó đã được xác định khá chính xác bằng những phương pháp vật lí hiện đại.



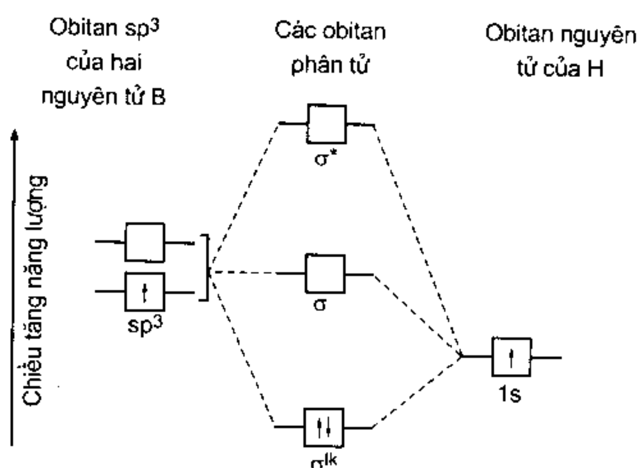
Hình 30 – Cấu tạo của phân tử điboran

Trước hết ta xét cấu tạo của boran đơn giản nhất là điboran B_2H_6 (hình 30).

Tổng số electron trong phân tử B_2H_6 là 12, nghĩa là không đủ để tạo thành liên kết cộng hóa trị bình thường, mỗi liên kết được tạo nên nhờ một cặp electron. Người ta nói rằng phân tử điboran cũng như các boran khác là *hợp chất thiếu electron*. Phân tử điboran gồm có hai nhóm tứ diện lệch BH_4 nối với nhau qua một cạnh chung. Như vậy hai nguyên tử B và 4 nguyên tử H ở hai đầu mút đều nằm trong một mặt phẳng còn hai nguyên tử H cầu nối nằm trên và dưới mặt phẳng đó và đối xứng với nhau. Liên kết giữa các nguyên tử H ở hai đầu mút với nguyên tử B là liên kết hai electron bình thường, được tạo nên giữa các obitan lai hóa sp^3 của B, trên mỗi một obitan có một electron độc thân, với obitan 1s của H cũng có một electron độc thân. Còn liên kết giữa mỗi nguyên tử H của cầu nối với hai nguyên



Hình 31 – Sự tạo thành các liên kết trong phân tử điboran

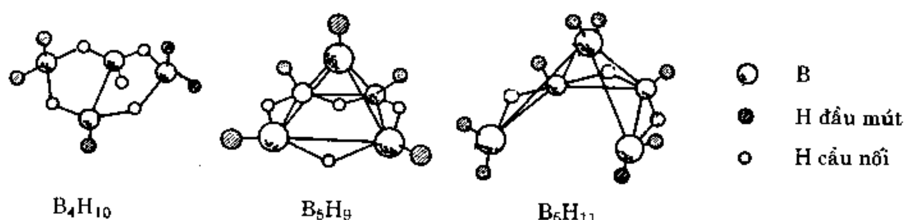


Hình 32 – Giản đồ năng lượng các obitan phân tử của liên kết ba tâm trong điboran

tử B, liên kết B – H – B, là kiểu liên kết đặc biệt, nghĩa là ở đây có hai liên kết nhưng chỉ có một cặp electron. Theo phương pháp MO liên kết cộng hóa trị gồm có hai electron bình thường là liên kết hai tâm. Còn liên kết đặc biệt B – H – B là *liên kết ba tâm*. Trong B_2H_6 có hai liên kết ba tâm (hình 31). Mỗi một liên kết được hình thành nhờ sự che phủ của hai obitan lai hóa ở hai nguyên tử B (một obitan có electron độc thân và một obitan không có electron) với obitan 1s của nguyên tử H cầu nối có một electron độc thân. Ba obitan đó tổ hợp thành ba obitan phân tử : liên kết, không liên kết và phản liên kết (hình 32).

Cặp electron chung của liên kết được điền vào MO liên kết.

Liên kết ba tâm B – H – B cũng có phổ biến trong các boran khác, chẳng hạn như trong B_4H_{10} có 4 liên kết ba tâm. Trong các boran bậc cao còn có những liên kết nhiều tâm hơn nữa giữa các nguyên tử B với nhau. Dưới đây là cấu tạo phân tử của một vài boran bậc cao đó (Hình 33).



Hình 33 – Cấu tạo của một vài boran bậc cao.

Ở điều kiện thường B_2H_6 và B_4H_{10} là chất khí, B_5H_9, B_5H_{11} và B_6H_{10} là chất lỏng, còn các boran khác là chất rắn. Tính chất vật lí của các boran biến đổi đều đặn theo khối lượng phân tử (Bảng 16). Tất cả các boran đều có mùi khó chịu và rất độc, chúng gây nhức đầu và nôn mửa.

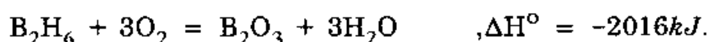
Bảng 16

Tính chất vật lí của một số boran

Boran	Nhiệt độ nóng chảy, °C	Nhiệt độ sôi, °C	Boran	Nhiệt độ nóng chảy, °C	Nhiệt độ sôi, °C
B_2H_6 (điboran)	– 165,5	–92,5	B_5H_{11} (pentaboran 11)	–123	63
B_4H_{10} (tetraboran)	–120	18	B_6H_{10} (hexaboran)	–65	–
B_5H_9 (pentaboran)	–46,6	48	$B_{10}H_{14}$ (decaboran)	99,7	213

Các boran là hợp chất kém bền và hoạt động về mặt hóa học. Khi đun nóng, chúng phân hủy thành nguyên tố ; ở nhiệt độ thấp hơn, một boran có thể phân hủy tạo thành boran khác. Tất cả các boran khi tiếp xúc với không khí đều có thể bốc cháy, tuy nhiên tốc độ phản ứng của boran này khác với boran kia rất nhiều. Phản ứng cháy đó phát nhiệt nhiều .

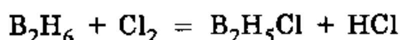
Ví dụ :



$$B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O \qquad ,\Delta H^o = -2016kJ.$$

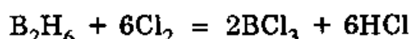
và những sản phẩm được tạo nên có khối lượng bé cho nên boran được dùng làm nhiên liệu tên lửa. Boran tương tác mạnh với các halogen và bị halogen thay thế dần hidro.

Ví dụ :



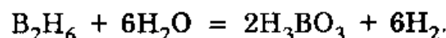
$$B_2H_6 + Cl_2 = B_2H_5Cl + HCl$$

Khi dư clo, hidro có thể bị thay thế hoàn toàn :



$$B_2H_6 + 6Cl_2 = 2BCl_3 + 6HCl$$

Tất cả các boran đều bị nước và dung dịch kiềm phân hủy thành axit boric hay muối borat và hidro. Kém bền nhất đối với nước là điboran :

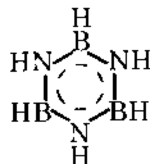


$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2.$$

Điboran còn có thể tương tác với nhiều hợp chất như hidrua kim loại kiềm, cacbon monooxit, amoniac v.v...

Ví dụ B_2H_6 kết hợp với NaH trong dung dịch ete tạo thành natri hidroborat $NaBH_4$, là chất rắn dạng tinh thể, không bay hơi và bền trong không khí.

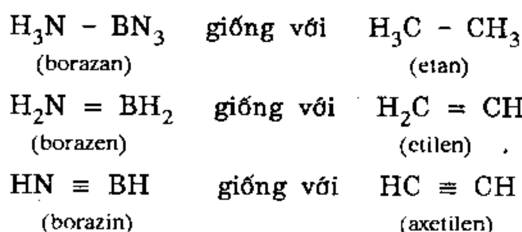
Với NH_3, điboran tạo nên hợp chất dạng tinh thể màu trắng có thành phần $B_2H_6.2NH_3$. Dung dịch của hợp chất này trong amoniac lỏng dẫn điện nên có lẽ hợp chất có công thức phân tử là $[H_2B(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$. Khi đun nóng đến 200°*C*, hợp chất này biến thành borazol $B_3N_3H_6$. *Borazol* là chất lỏng không màu, sôi ở 55°*C*, có khối lượng phân tử và cấu tạo giống benzen do đó có tính chất lí hóa giống benzen và được gọi là *benzen vô cơ*. Trong phân tử borazol có những liên kết π được hình thành nên nhờ cặp electron của N và obitan 2p trống của B. Những liên kết π đó không định chỗ trong vòng 6 cạnh của phân tử. Sự có mặt liên kết π giải thích sự rút ngắn độ dài của liên kết B – N còn 1,44*Å* so với độ dài của liên kết B – N bình thường là 1,54*Å*. Chính nhờ liên kết π đó mà borazol bền đối với nhiệt, không phân hủy khi đun nóng đến 500°*C*. Borazol cũng cho những dẫn xuất tương tự những dẫn xuất của benzen.



Tuy nhiên liên kết B – N trong borazol là liên kết có cực khác với liên kết C–C không có cực trong benzen cho nên borazol hoạt động hơn benzen. Borazol và các dẫn xuất của nó có ý nghĩa quan trọng không những về mặt lí thuyết mà cả về mặt thực tiễn nữa. Những dẫn xuất của borazol cũng có thể dùng để làm nhiên liệu cho tên lửa.

Sự giống nhau giữa borazol và các dẫn xuất của nó với benzen và dẫn xuất của benzen là kết quả của sự tương đương về tổng số electron giữa hai nguyên tử B và N với hai nguyên tử C : nguyên tử B kém nguyên tử C một electron nhưng nguyên tử N hơn nguyên tử C một electron. Sự giống nhau đó còn thể hiện giữa một số hợp chất khác nữa của B và N với hợp chất của C.

Ví dụ :

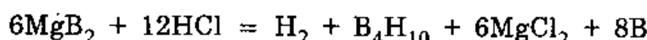


$H_3N - BN_3$ giống với $H_3C - CH_3$
(borazan) (etan)

$H_2N = BH_2$ giống với $H_2C = CH_2$
(borazen) (etilen)

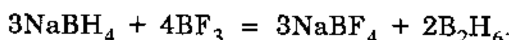
$HN \equiv BH$ giống với $HC \equiv CH$
(borazin) (axetilen)

Lần đầu tiên hỗn hợp boran điều chế được khi cho magie điborua (MgB_2) tác dụng với axit clohidric. Ví dụ tetraboran được tạo nên theo phản ứng



$$6MgB_2 + 12HCl = H_2 + B_4H_{10} + 6MgCl_2 + 8B$$

Ngày nay để điều chế boran người ta thường đi từ chất đầu là điboran. Điboran được điều chế bằng tương tác của natri hiđroborat với bo triflorua :



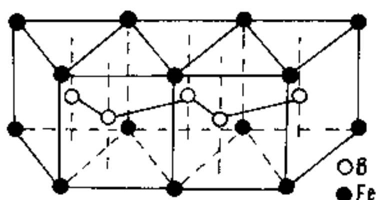
$$3NaBH_4 + 4BF_3 = 3NaBF_4 + 2B_2H_6.$$

Một số boran có thể điều chế bằng những phương pháp riêng. Ví dụ có thể điều chế B_9H_{15} bằng cách đun nóng B_5H_{11} khi có mặt urotropin rắn ; $B_{10}H_{16}$ bằng cách phóng điện êm qua hỗn hợp B_5H_9 và H_2 ; $B_{20}H_{16}$ bằng cách cho dòng điện một chiều 1700 *V* phóng qua hỗn hợp $B_{10}H_4$ và H_2 v.v...

Borua kim loại

Các borua kim loại thường có công thức phân tử và cấu tạo không phù hợp với quan điểm hóa trị bình thường. Người ta có thể phân chia đa số các borua kim loại ra làm những loại chủ yếu sau đây :

Borua với các nguyên tử bo tách biệt. Loại này gồm đa số borua có tỉ số B : M thấp (M là kim loại). Kiểu M_4B như Mn_4B, M_3B như Te_3A, M_2B như Be_2B, M_5B_2 như Pd_5B_2 và M_7B_3 như Tc_7B_2. Trong kiến trúc của những borua này, nguyên tử bo nằm ở khoảng trống của mạng lưới tinh thể kim loại.



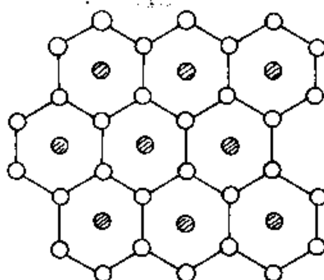
Hình 34 – Kiến trúc tinh thể của FeB

Borua với mạch đơn hay mạch kép giữa các nguyên tử bo. Tất cả các borua MB như TaB, FeB, MoB có kiến trúc với mạch đơn B – B còn nhiều borua M_3B_4 như Ta_3B_4, Cr_3B_4 có mạch kép. Hình 34 trình bày kiến trúc mạch đơn của FeB.

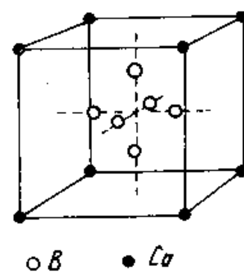
Borua lớp. Loại này gồm các borua MB_2, như AlB_2. TaB_2 và M_2B_5 như Mo_2B_5, W_2B_5 trong đó một số borua có độ dẫn điện cao, cứng và khó nóng chảy nhất trong các borua kim loại. Kiến trúc của các borua MB_2 rất đơn giản, gồm những nguyên tử kim loại xen kẽ với lớp nguyên tử B (Hình 35)

Borua mạng lưới. Loại này gồm các borua MB_4, như UB_4, MB_6 như CaB_6, SrB_6 và MB_{12} như UB_{12}, ZrB_{12}. Hình 36 trình bày kiến trúc lập phương kiểu CsCl của CaB_6 :

Al
B



Hình 35 – Kiến trúc lớp của AlB_2



Hình 36 – Kiến trúc tinh thể của CaB_6

Hiện nay người ta đã biết được borua của đa số kim loại. Chúng là những chất rắn, khó nóng chảy, khá trơ về mặt hóa học và thường có những tính chất lí hóa bất thường. Ví dụ như độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt của ZrB_2 và TiB_2 lớn hơn của kim loại gần 10 lần còn nhiệt độ nóng chảy thì cao hơn của kim loại ∽ 1000°C. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy của một số borua :

CaB_6	LaB_6	ZrB_2	ZrB_{12}	VB_2	W_2B_5
2230	2230	3040	2680	2400	2200°C

Do có tính chịu nhiệt cao, borua của các kim loại Cr, Zr, Ti, Nb, và Ta được sử dụng để làm những chi tiết của động cơ phản lực, cánh tuốc bin khí, ống phun trong kĩ thuật tên lửa, điện cực v.v... một số borua còn được dùng để làm chất xúc tác.

Trong công nghiệp các borua kim loại được điều chế theo một số phương pháp khác nhau như cho các nguyên tố tương tác trực tiếp với nhau ở nhiệt độ ∽ 2000°C và trong chân không hoặc khử oxit kim loại bằng hỗn hợp cacbon và bo cacbua.

Ví dụ :

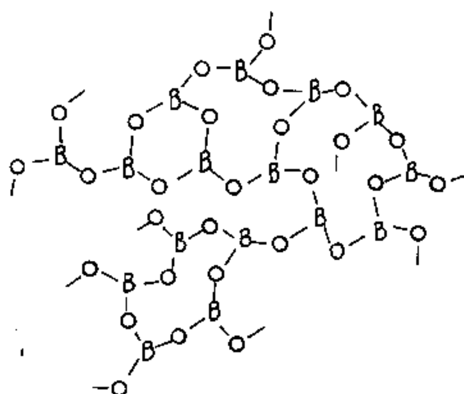


$$6TiO_2 + B_{12}C_3 + 9C = 6TiB_2 + 12CO.$$

Oxit boric (B_2O_3)

Oxit boric là oxit quan trọng nhất của bo. Nó có hai dạng : dạng thủy tinh và dạng tinh thể. Oxit boric thủy tinh là chất ở dạng khối rắn, không có màu và dòn. Khi đun nóng, nó trở nên mềm rồi tạo thành khối nhớt, có thể kéo sợi được và hóa lỏng ở nhiệt độ khoảng 600°C.

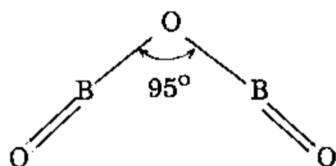
Dạng thủy tinh được cấu tạo nên bởi các nhóm BO_3 nối với nhau qua những nguyên tử O chung và sắp xếp một cách hỗn độn :



Dạng thủy tinh rất khó chuyển sang dạng tinh thể.

Dạng tinh thể có kiến trúc hoàn toàn khác, gồm những nhóm tứ diện lệch BO_4 nối với nhau qua những nguyên tử O chung, cứ trong bốn nguyên tử O có một O chung cho hai tứ diện và ba O, mỗi O chung cho ba tứ diện.

Oxit boric nóng chảy ở 450°C và sôi ở 2250°C. Hơi của nó gồm những phân tử B_2O_3 với công thức cấu tạo là :



Khi nung nóng, than không thể khử dễ dàng oxit boric thành bo. Ở 1050°C bo oxit tương tác với bo tạo nên oxit thấp có công thức $(BO)_n$. Kiến trúc của oxit đó ở trạng thái rắn chưa xác định được nhưng có lẽ trong đó có liên kết B–B và B–O–B. Ở nhiệt độ 1300 – 1500°C nó bay hơi tạo nên những phân tử B_2O_2.

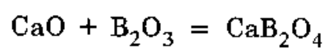
Oxit boric hút ẩm mạnh và tan trong nước tạo thành axit boric :



$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3.$$

nên gọi là *anhidrit boric*. Quá trình tan này phát ra nhiều nhiệt : nếu đổ một lúc 100*g* oxit boric vào 125*g* nước thì nước sôi lên. Ở trạng thái nóng chảy, oxit boric có thể hòa tan nhiều oxit kim loại tạo thành borat.

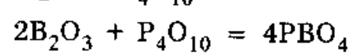
Ví dụ :



$$CaO + B_2O_3 = CaB_2O_4$$

Bởi vậy người ta dùng oxit boric để chế thủy tinh và men đồ sắt. Trong thành phần của loại thủy tinh Pirec bền nhiệt và bền hóa học có đến 12% B_2O_3.

Mặt khác oxit boric tác dụng với P_4O_{10} khi đun nóng theo phản ứng :



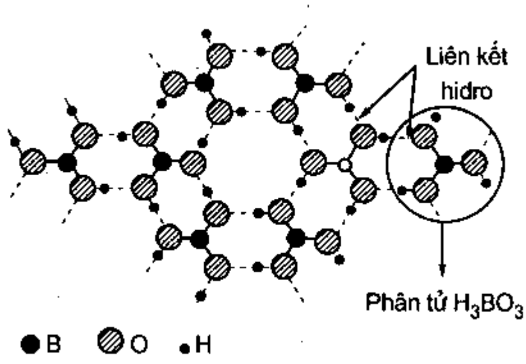
$$2B_2O_3 + P_4O_{10} = 4PBO_4$$

Hợp chất PBO_4 trước đây được coi là muối boryl metaphotphat $(BO)PO_3$ nhưng ngày nay không phát hiện được sự tồn tại của gốc BO^+ đó và hợp chất được coi là một oxit hỗn hợp của các nguyên tố không – kim loại với công thức là BO_4P hay BPO_4.

Oxit boric dạng thủy tinh có thể điều chế bằng cách nhiệt phân axit boric.

Axit boric (H_3BO_3)

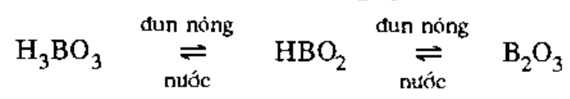
Axit boric, hay đúng hơn là *axit orthoboric*, là chất ở dạng tinh thể, trong suốt và có màu trắng. Tinh thể được cấu tạo nên bởi các lớp song song với nhau. Mỗi lớp bao gồm những phân tử H_3BO_3 liên kết với nhau bằng liên kết hiđro. (Hình 37). Trong các lớp, khoảng cách B–O là 1,37*Å* và O–O là 2,7*Å*. Lớp này liên kết với lớp kia bằng lực Van de Van, khoảng cách giữa các lớp là 3,18*Å*. Bởi vậy tinh thể axit boric có hình vảy nhỏ, sờ vào thấy nhờn.



Hình 37 – Kiến trúc của một lớp trong tinh thể axit boric

Axit boric tan vừa phải ở trong nước. Quá trình tan đó thu nhiệt nhiều cho nên độ tan của axit boric tăng mạnh theo nhiệt độ : 1 lít nước ở 0°*C* hòa tan 1,95*g* và ở 100°*C* hòa tan 290*g* axit boric. Do vậy axit boric rất dễ kết tinh lại ở trong nước. Bản thân axit boric không bay hơi nhưng khi đun nóng cùng với hơi nước, nó bay hơi cùng với hơi nước.

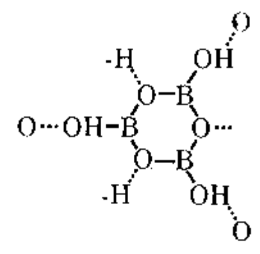
Khi đun nóng, axit orthoboric mất nước dần ở 100°*C* biến thành *axit metaboric* HBO_2 và ở nhiệt độ cao hơn nữa biến thành B_2O_3 :



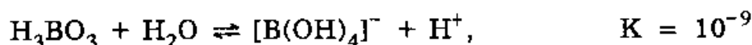
$$H_3BO_3 \underset{\text{nước}}{\overset{\text{đun nóng}}{\rightleftharpoons}} HBO_2 \underset{\text{nước}}{\overset{\text{đun nóng}}{\rightleftharpoons}} B_2O_3$$

và quá trình xảy ra ngược lại khi cho B_2O_3 kết hợp với nước.

Tùy theo điều kiện của phản ứng, axit metaboric có thể tồn tại ở một trong ba dạng thù hình. Một trong các dạng đó là HBO_2 dạng tà phương gồm những đơn vị kiến trúc vòng liên kết với nhau bằng liên kết hiđro :

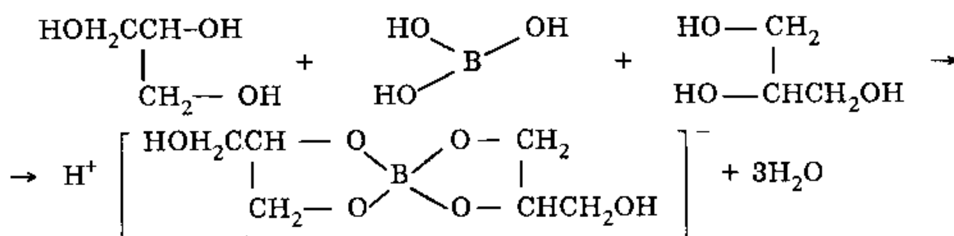


Tuy công thức là H_3BO_3 nhưng axit orthoboric là axit một nấc và rất yếu, yếu hơn axit cacbonic :



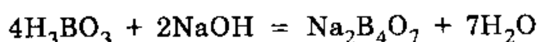
$$H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H^+, \qquad K = 10^{-9}$$

Ở đây axit boric không phân li proton như một số axit khác mà kết hợp với OH^- của nước giải phóng proton của nước, nghĩa là nguyên tử B còn có một obitan trống đã nhận cặp electron tự do của ion OH^-. Lực axit tăng lên mạnh khi cho thêm vào dung dịch những hợp chất hữu cơ chứa nhiều nhóm hiđroxyl. Trong phân tích hóa học người ta cho thêm glixerin vào dung dịch axit boric rồi chuẩn độ axit đó bằng bazơ mạnh với chất chỉ thị là phenolphtalein. Lực axit sở dĩ tăng lên là do giữa axit boric và glixerin đã tạo thành một phức chất có khả năng phân li mạnh.



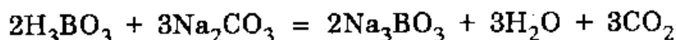
Khi trung hòa dung dịch axit boric trong nước bằng bazơ, tùy theo bản chất của cation trong bazơ đó mà thu được các kiểu muối borat khác nhau : $Ca(H_2BO_3)_2$, $AgBO_2$, $Na_2B_4O_7$...

Ví dụ :



$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

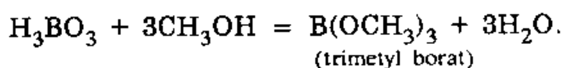
Muối orthoborat được tạo nên khi nấu chảy axit boric với natri cacbonat :



$$2H_3BO_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3BO_3 + 3H_2O + 3CO_2$$

Trong dung dịch, muối orthoborat không thể được tạo nên vì bị thủy phân hoàn toàn, muối này bị thủy phân mạnh hơn meta và tetraborat.

Axit boric tương tác với rượu, ví dụ như rượu metylic, rượu etylic. Khi có mặt axit sunfuric đặc tạo nên este :

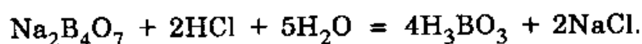


$$H_3BO_3 + 3CH_3OH = \underset{\text{(trimetyl borat)}}{B(OCH_3)_3} + 3H_2O.$$

Trimetyl borat là chất lỏng không màu và dễ bay hơi. Khi được đốt cháy, este đó cho ngọn lửa màu lục đậm ; trong hóa học phân tích người ta dựa vào tính chất này để nhận biết axit boric và muối borat.

Cũng như oxit boric, axit boric được dùng để chế thủy tinh và men đồ sắt. Nó còn được dùng làm thuốc sát trùng trong y học.

Trong thiên nhiên, axit boric tồn tại dưới dạng khoáng vật xaxolin. Ngoài ra nó còn có trong nguồn nước nóng ở các vùng núi lửa và một ít trong một vài quả cây. Axit boric có thể được khai thác trực tiếp từ thiên nhiên hoặc có thể điều chế từ borac bằng cách cho tác dụng với axit clohiđric :



$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Borat

Borat là muối của axit boric. Chỉ borat kim loại kiềm mới tan trong nước còn các borat khác đều khó tan. Nhiều borat tồn tại trong thiên nhiên và thường ở dạng hiđrat.

Những borat khan được tạo nên khi nấu chảy axit boric với oxit kim loại, còn borat hiđrat được tạo nên khi kết tinh từ dung dịch nước.

Borat có thành phần và kiến trúc rất khác nhau, về điểm này axit boric giống với axit silixic. Công thức của nhiều borat ví dụ như $Na_2B_4O_7.10H_2O$, $KB_5O_8.4H_2O$, $Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$ là hầu như không ứng với axit nào cả. Các anion trong những muối borat là những polime mạch thẳng hoặc mạch vòng được cấu tạo nên bởi những nhóm BO_3 hoặc BO_4 liên kết với nhau qua những nguyên tử O chung hay bởi những nhóm BO_3 liên kết với nhóm BO_4 qua những nguyên tử O chung.

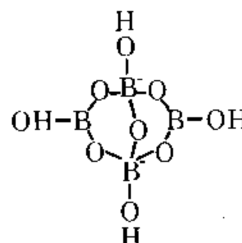
Ví dụ các anion có kiến trúc mạch vòng trong $K_3B_3O_6$ và mạch thẳng trong CaB_2O_4 đều cấu tạo nên bởi các nhóm BO_3 liên kết với nhau qua nguyên tử O chung :

Ion $(BO_2)_n^{n-}$

Ion $(BO_2)_3^{3-}$

Trong anion của $KB_5O_8.4H_2O$, một nhóm BO_4 liên kết với bốn nhóm BO_3 trong anion của $Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$, bốn nhóm BO_4 liên kết với hai nhóm BO_3 và trong anion của $Na_2B_4O_7.10H_2O$, hai nhóm BO_4 liên kết với hai nhóm BO_3. Dưới đây là cấu tạo của hai anion quen thuộc : anion $[B_5O_6(OH)_4]^-$ trong $K[B_5O_6(OH)_4].2H_2O$ hay $KB_5O_8.4H_2O$ (hình 38) và anion $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ trong $Na_2[B_4O_5(OH)_4].8H_2O$ hay $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (hình 39).

Hình 38 – Cấu tạo của anion $[B_5O_6(OH)_4]^-$ trong $KB_5O_8.4H_2O$



Hình 39 – Cấu tạo của anion $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ trong $Na_2B_4O_7.10H_2O$

Borat tác dụng với H_2O_2 cũng như axit boric tác dụng với Na_2O_2 đều cho hiđrat peoxiborat có thành phần $NaBO_3.4H_2O$. Chất này khi tan trong nước giải phóng H_2O_2 nên thường được dùng để làm chất tẩy trắng trong bột giặt.

Trong các muối borat, quan trọng hơn hết đối với thực tế là borac (natri tetraborat).

Borac. ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) là chất dạng tinh thể. Tinh thể borac thuộc hệ tà phương, trong suốt và không có màu. Khi để trong không khí khô chúng bị vụn ra ở trên bề mặt vì bị mất bớt nước kết tinh. Borac ít tan trong nước lạnh nhưng tan nhiều trong nước nóng nên rất dễ kết tinh lại từ dung dịch.

Khi tan trong nước, borac bị thủy phân :

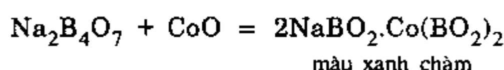
$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + 2NaOH$$

nên dung dịch của borac có phản ứng kiềm mạnh và có thể chuẩn độ được bằng axit clohiđric với chất chỉ thị là metyl da cam. Bởi vậy trong hóa học phân tích người ta thường dùng borac tinh khiết để làm chất đầu trong khi chuẩn độ axit và để pha những

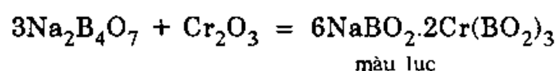
dung dịch đệm. Dung dịch borac có khả năng hấp thụ khá mạnh khí CO_2 (1 phân tử CO_2 trên 1 phân tử borac) và khi đun nóng khí CO_2 lại được giải phóng.

Khi đun nóng, trước tiên borac nóng chảy trong nước kết tinh đến 350 - 400°C mất nước biến thành muối khan và đến 741°C muối khan nóng chảy biến thành một khối có dạng thủy tinh. Giống như axit boric, borac khan nóng chảy có khả năng hòa tan oxit của các kim loại tạo thành muối borat ở dạng thủy tinh và thường có màu đặc trưng.

Ví dụ :



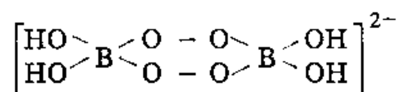
$$Na_2B_4O_7 + CoO = \underset{\text{màu xanh chàm}}{2NaBO_2.Co(BO_2)_2}$$



$$3Na_2B_4O_7 + Cr_2O_3 = \underset{\text{màu lục}}{6NaBO_2.2Cr(BO_2)_3}$$

Trong hóa học phân tích, đôi khi người ta dựa vào những màu sắc đặc trưng đó để nhận ra một số kim loại như Cr, Co, Ni, Cu... Nhờ có khả năng hòa tan oxit của kim loại, borac được dùng để chế thủy tinh quang học, men đồ sứ và đồ sắt và dùng để đánh sạch kim loại trước khi hàn. Vì có công dụng này, borac được gọi là *hàn the*. Một lượng lớn borac còn được dùng để chế bột giặt.

Peoxiborat. Các peoxiborat có thành phần rất khác nhau : NH_4BO_3, KBO_3, NaH_2BO_6, $NaBO_3.4H_2O$. Cấu tạo của chúng chưa được nghiên cứu đầy đủ. Trong tinh thể của $NaBO_3.4H_2O$, người ta phát hiện thấy anion $[B_2(O_2)_2(OH)_4)]^{2-}$ có hai nhóm peoxi là cầu nối giữa hai nguyên tử B :

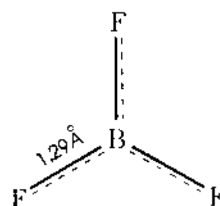


Peoxiborat là chất oxi hóa mạnh. Người ta thường dùng $NaBO_3.4H_2O$ làm chất tẩy trắng ở trong bột giặt vì khi bị thủy phân nó tạo nên H_2O_2.

Peoxiborat được điều chế bằng tác dụng của H_2O_2 với borat hay Na_2O_2 với axit boric.

Bo triflorua (BF_3)

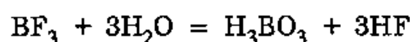
Bo tạo nên trihalogenua với tất cả các halogen, quan trọng hơn hết là bo triflorua. Phân tử BF_3 có cấu hình tam giác đều, nguyên tử B ở trọng tâm và nguyên tử F ở đỉnh :



Góc FBF là 120° và độ dài của liên kết B–F là 1,29Å. Trong phân tử BF_3, nguyên tử B ở trạng thái lai hóa sp^2, ba obitan lai hóa sp^2 được tạo nên sẽ tạo liên kết σ với ba obitan nguyên tử 2p của các nguyên tử F. Một obitan trống còn lại ở B, vuông góc với các obitan lai hóa, tạo liên kết π – cho với một obitan 2p khác có cặp electron tự do của một trong ba nguyên tử F. Đó là liên kết π không định chỗ, nó làm bền thêm cho trạng thái lai hóa sp^2 của B.

Ở điều kiện bình thường, bo triflorua là một chất khí không màu và bốc khói mạnh trong không khí. Nó có mùi xốc khó thở, hóa rắn ở – 128°C và sôi ở –101°C.

Khi tiếp xúc với một lượng lớn nước, bo triflorua bị phân hủy tạo thành axit boric và axit tetrafloboric :



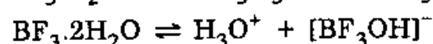
$$BF_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HF$$



$$BF_3 + HF = HBF_4$$

Axit tetrafloroboric, chỉ tồn tại trong dung dịch, là axit rất mạnh, mạnh hơn H_2SO_4 và HNO_3. Muối MBF_4 bền hơn axit và đồng hình với $MClO_4$ (M là kim loại kiềm).

Khi tương tác với một ít nước, bo triflorua kết hợp với nước tạo thành hai hiđrat $BF_3.H_2O$ và $BF_3.2H_2O$ nóng chảy ở các nhiệt độ 10,18°C và 6,36°C. Ở trạng thái rắn cả hai hiđrat này không ion hóa nhưng ở trạng thái nóng chảy chúng ion hóa một phần :



$$2(BF_3.H_2O) \rightleftharpoons [BF_3H_3O]^+ + [BF_3OH]^-$$

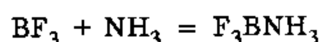
$$BF_3.2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [BF_3OH]^-$$

Ngoài H_2O, bo triflorua có khả năng kết hợp dễ dàng với nhiều chất khác như ion F^-, NH_3, ete, rượu, amin v.v... tạo thành những sản phẩm kết hợp, trong đó B ở trạng thái lai hóa sp^3.

Ví dụ :



$$BF_3 + F^- = BF_4^-$$



$$BF_3 + NH_3 = F_3BNH_3$$

Có thể nói BF_3 là một trong những chất có khả năng kết hợp mạnh nhất. Vì có thể kết hợp với nhiều hợp chất hữu cơ, bo triflorua thường được dùng làm chất xúc tác cho một số phản ứng hữu cơ.

Những trihalogenua khác như BCl_3, BBr_3 và BI_3 có khả năng kết hợp kém hơn nhưng bị thủy phân mạnh hơn, BI_3 gây nổ khi gặp nước.

Bo triflorua có thể điều chế bằng cách đun nóng B_2O_3 với hỗn hợp NH_4BF_4 và H_2SO_4 đặc :

$$B_2O_3 + 6NH_4BF_4 + 6H_2SO_4 = 8BF_3 + 6NH_4HSO_4 + 3H_2O$$

hoặc đun nóng B_2O_3 với hỗn hợp CaF_2 và H_2SO_4 :

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

Bo cacbua

Bo cacbua có tinh thể thuộc hệ mặt thoi. Những đơn vị kiến trúc của tinh thể là nhóm C_3 đường thẳng và nhóm B_{12} hình hai chục mặt cho nên bo cacbua có công thức phân tử là $B_{12}C_3$. Nhóm C_3 nằm ở tâm của mặt thoi và các nhóm B_{12} nằm ở đỉnh. Khoảng cách C–C trong nhóm C_3 bằng 1,39 Å. Khoảng cách B–B trong nhóm B_{12} bằng 1,74 – 1,8 Å và khoảng cách B – C bằng 1,64 Å.

Tinh thể bo cacbua có màu đen, rất cứng, cứng gần bằng kim cương, có tỉ khối là 2,50, dẫn nhiệt rất tốt và dẫn điện. Độ dẫn điện của nó ở nhiệt độ thường bằng 1% độ dẫn điện của than chì. Bo cacbua rất khó nóng chảy (nhiệt độ nóng chảy là 2400°C) và rất trơ về mặt hóa học. Dạng bột mịn bắt đầu bị oxi hóa trong không khí ở nhiệt độ 800 – 1000°C (những hạt lớn hơn chỉ bị bao một lớp oxit mỏng) và dạng thủy tinh, ở nhiệt độ 1000°C.

Vì rất cứng, bo cacbua dạng bột được dùng để làm bột mài đối với những hợp kim cứng, cacborunđum và thủy tinh. Một lớp bo cacbua nằm giữa hai lớp chất dẻo thủy tinh được dùng để làm vỏ xe tăng và vỏ chiến xa vừa nhẹ lại vừa bền hơn vỏ bằng thép. Do có khả năng hấp thụ nơtron và chịu nhiệt, bo cacbua được dùng rộng rãi trong kĩ thuật hạt nhân.

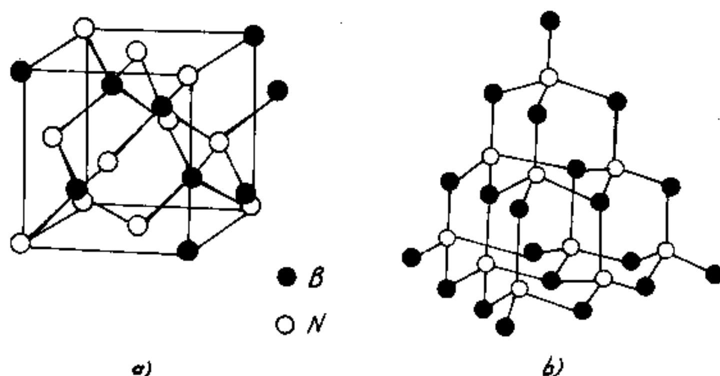
Bo cacbua được điều chế bằng cách dùng than cốc khử bo oxit ở trong lò điện :

$$6B_2O_3 + 21C = B_{12}C_3 + 18CO$$

Bonitrua

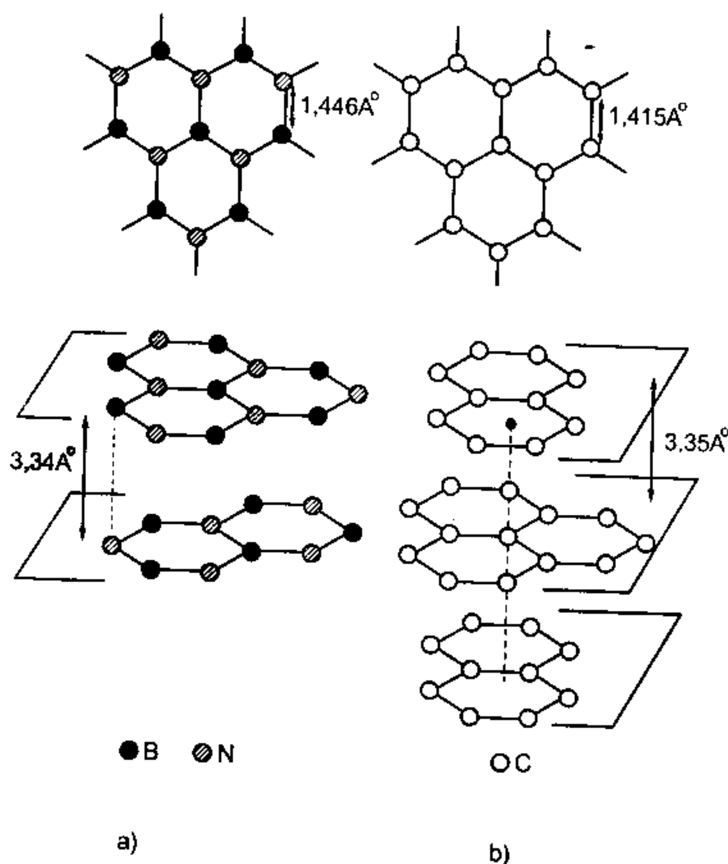
Bonitrua là hợp chất polime $(BN)_n$ ở dạng tinh thể. Nó có hai dạng đa hình : một dạng giống kim cương và một dạng giống than chì. Sự giống nhau ở đây cũng là kết quả của sự giống nhau về số electron của nhóm BN với hai nguyên tử C.

Bonitrua dạng kim cương có kiến trúc tinh thể giống với kim cương (hình 40). Trong tinh thể đó, nguyên tử B và nguyên tử N đều ở trạng thái lai hóa sp^3 giống như nguyên tử C ở trong kim cương. Mỗi nguyên tử B liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử N chung quanh thành hình tứ diện đều và mỗi nguyên tử N cũng liên kết với bốn nguyên tử B chung quanh một cách tương tự như vậy.



Hình 40 – Kiến trúc tinh thể của bo nitrua dạng kim cương
a) ô cơ bản ; b) mạng lưới

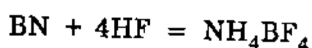
Với mạng lưới tinh thể kiểu nguyên tử, bo nitrua có độ cứng không kém kim cương. Tinh thể bo nitrua dạng kim cương có màu từ vàng đến đen hoặc không có màu và có tỉ khối là 3,45. Nó bền với nhiệt hơn kim cương. Khi đun nóng ở trong chân không đến 2700°C, nó không hề bị biến đổi và ở trong không khí đến 2000°C chỉ bị oxi hóa trên bề mặt.



Hình 41 – Bo nitrua (a) và than chì (b)

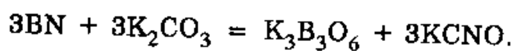
Bo nitrua dạng than chì có kiến trúc lớp (hình 41) giống như than chì. Trong mỗi lớp, nguyên tử B cũng như nguyên tử N đều ở trạng thái lai hóa sp^2, mỗi nguyên tử B liên kết với ba nguyên tử N và mỗi nguyên tử N liên kết với ba nguyên tử B bằng liên kết cộng hóa trị tạo thành vòng sáu cạnh đều với khoảng cách B–N bằng 1,446 Å. Độ dài này bé hơn so với độ dài của liên kết B–N bình thường

(1,54 Å) cho thấy liên kết đó có một phần của liên kết π. Liên kết π ở đây được tạo nên nhờ cặp electron tự do của nguyên tử N và obitan 2p trống của nguyên tử B, và không định chỗ trong toàn phân tử khổng lồ. Lớp này liên kết với lớp kia bằng lực Van de Van và cách nhau một khoảng là 3,34 Å cho nên các lớp dễ tách ra khỏi nhau và bo nitrua dạng than chì cũng mềm như than chì. Giống như than chì, nó cũng khó nóng chảy (nhiệt độ nóng chảy vào khoảng 3000°C) và bền nhiệt. Nó có tỉ khối bằng 2,25. Tuy nhiên khác với than chì, bo nitrua dạng than chì có màu trắng nên được gọi là than chì trắng. Nó kém bền hóa học hơn than chì : bị nước và axit phân hủy chậm khi đun nóng. Chẳng hạn như nó tương tác với dung dịch HF theo phản ứng :



$$BN + 4HF = NH_4BF_4$$

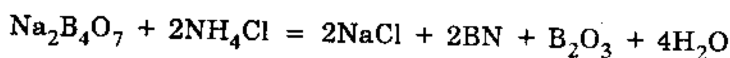
Cả hai dạng bo nitrua đều tan trong kiềm và cacbonat kim loại kiềm nóng chảy. *Ví dụ :*



$$3BN + 3K_2CO_3 = K_3B_3O_6 + 3KCNO.$$

Trong hai dạng đa hình, than chì trắng được sử dụng nhiều hơn. Nó được dùng để làm chất hấp thụ nơtron trong lò phản ứng hạt nhân, vật liệu làm ống phun trong kĩ thuật tên lửa, chất cách điện trong kĩ thuật platma và chén nung kim loại.

Than chì trắng có thể điều chế bằng cách cho bo tương tác với nitơ hay amoniac ở nhiệt độ 1000°C hoặc đun nóng hỗn hợp của borac và amoni clorua. Trong trường hợp sau xẩy ra phản ứng :



$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl = 2NaCl + 2BN + B_2O_3 + 4H_2O$$

Bo nitrua dạng than chì có thể chuyển sang dạng kim cương khi đun nóng ở nhiệt độ 1800°C và dưới áp suất 60000 – 80000 *atm*.

Nhôm

Tính chất lí học. Nhôm kim loại kết tinh trong hệ lập phương tâm diện. Nó là kim loại màu trắng bạc. Khi để trong không khí trở nên xám vì có màng oxit mỏng đã được tạo nên ở trên bề mặt. Nhôm nóng chảy ở nhiệt độ tương đối thấp, 650° C và sôi ở nhiệt độ cao, 2467°C.

Nhôm lỏng rất nhớt, độ nhớt đó giảm xuống khi có thêm những lượng nhỏ Mg hay Cu, cho nên trong hợp kim đúc của nhôm luôn luôn có Cu. Ở nhiệt độ thường (20°C) nhôm tinh khiết khá mềm, dễ dát mỏng và dễ kéo sợi. Lá nhôm mỏng được dùng làm tụ điện, lá nhôm rất mỏng (dày 0,005 *mm*) được dùng để gói bánh, kẹo và dược phẩm. Ở trong khoảng nhiệt độ 100 – 150°C, nhôm tương đối dẻo và dễ chế hóa cơ học nhưng đến khoảng 600°C, trở nên ròn dễ nghiền thành bột.

Nhôm là kim loại dẫn điện và dẫn nhiệt tốt. Độ dẫn điện của nhôm bằng 0,60 độ dẫn điện của đồng nhưng nhôm rất nhẹ (tỉ khối là 2,7), nhẹ hơn đồng ba lần cho nên càng ngày càng được dùng thay thế đồng làm dây dẫn. Nhờ dẫn nhiệt tốt, nhôm còn được dùng để làm thiết bị trao đổi nhiệt trong công nghiệp và làm dụng cụ nhà bếp.

Bề mặt của nhôm rất trơn bóng, có khả năng phản chiếu tốt ánh sáng và nhiệt. Bởi vậy người ta thường dùng nhôm chứ không dùng bạc để mạ lên gương của những kính viễn vọng phản chiếu. Nhôm được dùng làm những ống dẫn dầu thô, bể chứa và thùng xitec như là một vật liệu cách nhiệt đảm bảo cho dầu hay những chất lỏng khác đựng trong bể và thùng không bị đốt nóng bởi bức xạ mặt trời.

Nhôm có khả năng tạo nên hợp kim với nhiều nguyên tố khác. Những hợp kim quan trọng nhất của nhôm là đuyara, silumin và macnhali. Những hợp kim đó, ngoài ưu điểm là nhẹ tương đương với nhôm còn có những tính chất cơ lí tốt hơn nhôm. *Đuyara* chứa 94% Al, 4% Cu, 2% Mg, Mn, Fe, và Si, cứng và bền như thép mềm, được dùng chủ yếu trong công nghiệp ôtô và máy bay. *Silumin* chứa 85% Al, 10 – 14% Si và 0,1% Na, rất bền và rất dễ đúc, được dùng để sản xuất động cơ máy bay, động cơ tàu thủy. Gần đây người ta đã thiết kế ôtô điện làm bằng nhôm thay cho thép vừa tiêu tốn ít điện vừa chở được nhiều hành khách.

Tính chất hóa học Khác với bo, nhôm là kim loại hoạt động vì có bán kính nguyên tử lớn hơn hẳn bo. Tuy nhiên ở điều kiện thường, bề mặt của nhôm bị bao bọc bởi màng oxit rất mỏng (đến 0,00001 *mm*) và bền làm cho nhôm trở nên kém hoạt động, ví dụ như thực tế không bị gỉ ở trong không khí, bền đối với nước v.v...

Dây nhôm hay lá nhôm dày không cháy khi được đốt mạnh mà nóng chảy trong màng oxit tạo thành những túi, bên trong túi là nhôm lỏng và bên ngoài là oxit. Lá nhôm rất mỏng hoặc bột nhôm khi được đốt nóng có thể cháy phát ra ánh sáng chói và nhiều nhiệt :



$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3, \qquad \Delta H^o = -1676 kJ/mol$$

Bởi vậy việc sản xuất bột nhôm thường gặp nguy hiểm : dễ bốc cháy và gây nổ.

Tấm nhôm, đã được nhúng vào dung dịch muối thủy ngân hoặc kim loại thủy ngân, khi để trong không khí ở nhiệt độ thường sẽ bị oxi hóa hoàn toàn vì trong trường hợp này nó không được màng oxit bảo vệ nữa.

Do có ái lực lớn với oxi, nhôm là chất khử mạnh. Ở nhiệt độ cao, nhôm khử dễ dàng nhiều oxit kim loại đến kim loại tự do :



$$2Al + \frac{3}{2} O_2 = Al_2O_3, \qquad \Delta H^o = -1676 kJ$$

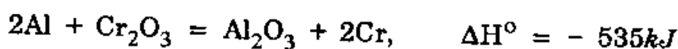


$$2Cr + \frac{3}{2} O_2 = Cr_2O_3, \qquad \Delta H^o = -1141 kJ$$

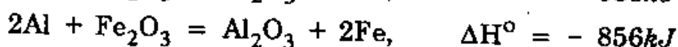


$$2Fe + \frac{3}{2} O_2 = Fe_2O_3, \qquad \Delta H^o = -820\ kJ$$

cho nên :



$$2Al + Cr_2O_3 = Al_2O_3 + 2Cr, \qquad \Delta H^o = -\ 535 kJ$$



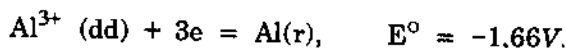
$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe, \qquad \Delta H^o = -\ 856 kJ$$

Trên thực tế người ta dùng bột nhôm để điều chế những kim loại khó bị khử và khó nóng chảy như Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, Zr, V.

Phương pháp dùng nhôm khử oxit kim loại để điều chế kim loại gọi là *phương pháp nhiệt – nhôm.* Bằng phương pháp nhiệt nhôm, người ta thường dùng hỗn hợp gồm 25% Fe_3O_4 và 75% bột Al để hàn nhanh và ngay tại chỗ những chi tiết bằng sắt. Khi cháy, hỗn hợp đó có thể cho nhiệt độ lên đến 2500°*C*.

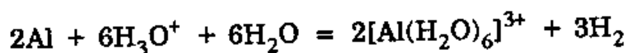
Nhôm tương tác với clo, brom ở nhiệt độ thường với iot khi đun nóng, với nitơ, lưu huỳnh và cacbon ở nhiệt độ khá cao (700 – 800°*C*) và không tương tác với hiđro.

Nhôm tuy có tổng các năng lượng ion hóa thứ nhất, hai và ba khá lớn nhưng nhờ ion Al^{3+} có nhiệt hiđrat hóa rất âm cho nên nhôm kim loại dễ chuyển sang dạng ion Al^{3+} (dd).



$$Al^{3+}\ (dd) + 3e = Al(r), \qquad E^o = -1{,}66V.$$

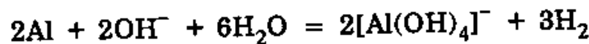
Có thế điện cực tương đối thấp như vậy, về nguyên tắc nhôm dễ dàng đẩy hiđro ra khỏi nước và axit. Nhưng thực tế vì bị màng oxit bền bảo vệ, nhôm không tác dụng với nước khi nguội và khi đun nóng, không tác dụng với dung dịch loãng của axit photphoric và axitaxetic. Nhôm chỉ tan dễ dàng trong các dung dịch axit clohiđric và axit sunfuric, nhất là khi đun nóng. Phản ứng chung của nhôm tan trong dung dịch axit là :



$$2Al + 6H_3O^+ + 6H_2O = 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2$$

Trong axit nitric đặc và nguội, nhôm không những không tan mà còn bị thụ động hóa, nghĩa là sau khi đã tiếp xúc với axit nitric đặc, nhôm sẽ không tan trong dung dịch loãng của axit clohiđric và axit sunfuric nữa. Trên thực tế người ta dùng nhôm làm xitec đựng axit nitric đặc. Nhôm cũng không tác dụng với dung dịch axit nitric rất loãng mà tan dễ nhất trong dung dịch có nồng độ trung bình, nhất là khi đun nóng.

Giống như Be, nhôm có thể tan trong dung dịch kiềm mạnh giải phóng hiđro.



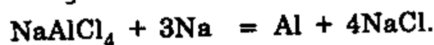
$$2Al + 2OH^- + 6H_2O = 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2$$

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Nhôm là một trong những nguyên tố phổ biến nhất, chiếm khoảng 5,5% tổng số nguyên tử trong vỏ Quả Đất và đứng vào hàng thứ tư sau các nguyên tố O, H và Si. Về mặt lịch sử địa hóa học, nhôm gắn liền mật thiết với oxi và silic. Phần rất lớn nhôm tập trung vào các alumosilicat, ví dụ như orthoclazơ ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), mica ($K_2O.2H_2O.3Al_2O_3.6SiO_2$), nefelin [$(Na, K)_2O.Al_2O_3.2SiO_2$]. Một sản phẩm rất phổ biến của quá trình phân hủy các nham thạch tạo nên bởi alumosilicat là *cao lanh* gồm chủ yếu khoáng sét caolinit ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$). Hai khoáng vật quan trọng đối với công nghiệp của nhôm là *boxit* ($Al_2O_3.\ xH_2O$) và *criolit* ($Na_3[AlF_6]$). Boxit chính là sản phẩm phân hủy của đất sét ở trong điều kiện khí hậu nhiệt đới hoặc nửa nhiệt đới. Nước ta có một trữ lượng lớn boxit rải rác ở nhiều tỉnh Lạng Sơn, Hà Tuyên, Sơn La, Lai Châu, Hải Hưng, Nghệ Tĩnh và Lâm Đồng. Ở Lạng Sơn có các mỏ Quảng Lăng, Tam Lung và Đồng Đăng. Boxit Lạng Sơn có hàm lượng Al_2O_3 là 40,7 - 57,8%, Fe_2O_3 là 25 - 29%, SiO_2 là 3 - 10%. Hàm lượng sắt và silic quá cao như vậy làm cho quá trình điều chế Al_2O_3 tinh khiết trở nên phức tạp hơn.

Nhôm được sản xuất với quy mô công nghiệp vào cuối thế kỉ thứ XIX. Trước đó người ta điều chế nhôm bằng cách dùng kim loại kiềm khử muối nhôm clorua khan ($AlCl_3$) hoặc muối natri tetracloroaluminat ($NaAlCl_4$) ở trạng thái nóng chảy :



$$AlCl_3 + 3Na = Al + 3NaCl$$

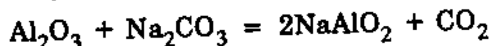


$$NaAlCl_4 + 3Na = Al + 4NaCl.$$

Bởi vậy giá thành của nhôm cao đến nỗi nhôm chỉ được dùng để làm đồ trang sức.

Đến năm thứ tám mươi của thế kỉ 19, nhôm mới được sản xuất với quy mô công nghiệp bằng phương pháp điện phân hỗn hợp nóng chảy của Al_2O_3 và $Na_3[AlF_6]$ và từ đó nhôm trở thành có nhiều công dụng rộng rãi trong thực tế. Criolit có vai trò quan trọng là hạ nhiệt độ nóng chảy của chất điện li : Al_2O_3 nóng chảy ở 2072°C nhưng hỗn hợp của 10% Al_2O_3 và 90% $Na_3[AlF_6]$ nóng chảy ở ~950°C. Phương pháp điện phân hỗn hợp nóng chảy đó là phát minh gần như đồng thời nhưng độc lập với nhau của hai nhà khoa học trẻ là Hon (M. Hall, 1863 - 1914, người Mĩ) và Hêrun (H. Héroult, 1863 - 1914, người Pháp) vào năm 1885.

Boxit ($Al_2O_3.xH_2O$) thường chứa các tạp chất như Fe_2O_3, SiO_2, CaO nên cần phải tinh chế. Muốn vậy trước đây người ta nấu chảy bột nghiền nhỏ của boxit với sođa :



$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$$

rồi hòa tan sản phẩm vào nước ; những tạp chất như $Fe(OH)_3$, $CaSiO_3$ lắng xuống còn $NaAlO_2$ tan vào dung dịch ở dạng $Na[Al(OH)_4]$.

Ngày nay để có dung dịch đó người ta dùng phương pháp Baye (Bayer) : Đun nóng bột boxit nghiền với dung dịch NaOH 40% trong nồi áp suất ở nhiệt độ 150°*C* và dưới áp suất 5–6*atm*. Nhôm oxit tan trong dung dịch kiềm đó tạo thành natri hiđroxoaluminat :



$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$$

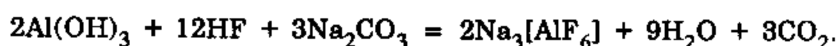
Lọc lấy dung dịch và dùng nước pha loãng, kết tủa $Al(OH)_3$ sẽ lắng xuống :



$$Na[Al(OH)_4] \rightleftharpoons Al(OH)_3 + NaOH$$

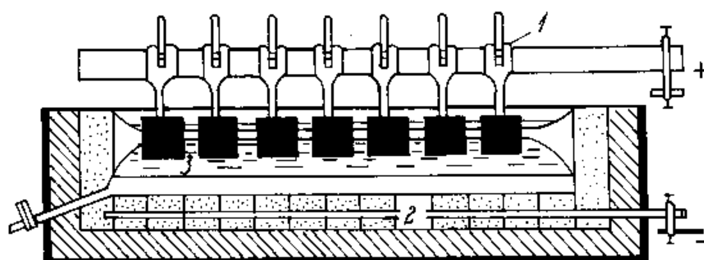
Lọc lấy kết tủa và nung ở nhiệt độ 1200 – 1400°*C* trong lò quay sẽ được Al_2O_3 tinh khiết.

Criolit thiên nhiên khá hiếm nên được điều chế bằng cách hòa tan $Al(OH)_3$ và Na_2CO_3 trong dung dịch HF :



$$2Al(OH)_3 + 12HF + 3Na_2CO_3 = 2Na_3[AlF_6] + 9H_2O + 3CO_2.$$

Quá trình điện phân được thực hiện ở nhiệt độ 960°*C* với điện áp khoảng 5*V* và cường độ dòng điện 140000*A*. Hình 42 trình bày sơ đồ của thiết bị điện phân điều chế nhôm. Thùng điện phân gồm có vỏ bằng thép, bên trong lót gạch chịu lửa, cực dương là những thỏi than lớn nối với nhau và cắm vào thùng điện phân, cực âm là lớp than nằm ở đáy thùng. Cơ chế của quá trình điện phân Al_2O_3 trong $Na_3[AlF_6]$ cũng chưa xác định được một cách dứt khoát. Hiện nay người ta thường giải thích rằng criolit là hỗn hợp của AlF_3 và 3NaF, khi điện phân chỉ NaF bị điện phân cho Na và F_2. Natri kim loại khử AlF_3 tạo thành Al kim loại và muối NaF, còn F_2 đẩy oxi trong Al_2O_3 tạo thành AlF_3. Nhờ vậy nồng độ của criolit ở trong thùng điện phân hầu như không đổi. Kết quả là nhôm sinh ra ở cực âm, tập trung ở đáy thùng điện phân dưới dạng lỏng ; khí oxi bay lên ở cực dương tác dụng với than của cực đó tạo nên các khí CO và CO_2 làm cho cực bị ăn mòn, cho nên trong quá trình điện phân người ta phải hạ thấp dần cực dương xuống. Quá trình điện phân được tiến hành liên tục : cứ sau khoảng bốn giờ cho thêm Al_2O_3 tinh khiết, thỉnh thoảng cho thêm một ít criolit bù cho lượng bị hao và sau vài ba ngày, tháo nhôm lỏng ra ở cửa dưới của thùng. Sản phẩm thu được khá tinh khiết và có hàm lượng vào khoảng 99,4 – 99,8% Al.

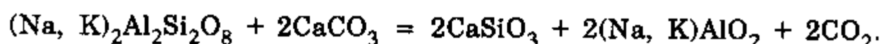


Hình 42 – Sơ đồ thiết bị điện phân điều chế nhôm
1. cực dương, 2. cực âm, 3. chất điện phân

Điện phân lần thứ hai, nhôm có thể đạt đến hàm lượng 99,98%. Ngày nay bằng phương pháp nóng chảy vùng người ta có thể tinh chế nhôm với độ tinh khiết hết sức cao là 99,9998%.

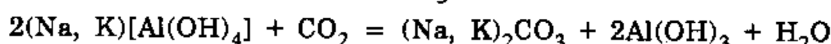
Để sản xuất một tấn nhôm kĩ thuật cần tiêu tốn khoảng 2 tấn Al_2O_3, 50*kg* $Na_3[AlF_6]$, 40 *kg* than làm cực dương và 20000 *kWh*. Tuy là phương pháp tiến bộ hiện nay, phương pháp điện phân còn tiêu tốn nhiều năng lượng điện nên giá thành của nhôm vẫn còn cao.

Để có Al_2O_3 tinh khiết, ngày nay người ta có thể chế hóa nefelin hoặc cao lanh. Chẳng hạn khi chế hóa nefelin, người ta nung hỗn hợp đã được nghiền mịn và trộn kĩ của nefelin, đá vôi và soda ở nhiệt độ 1200°C trong lò quay :



$$(Na, K)_2Al_2Si_2O_8 + 2CaCO_3 = 2CaSiO_3 + 2(Na, K)AlO_2 + 2CO_2.$$

Hỗn hợp sau khi nung được nghiền mịn và ngâm chiết trong nước rồi lọc lấy dung dịch aluminat. Sục khí CO_2, là một sản phẩm của phản ứng trên, vào dung dịch hiđroxoaluminat sẽ thu được kết tủa $Al(OH)_3$:



$$2(Na, K)[Al(OH)_4] + CO_2 = (Na, K)_2CO_3 + 2Al(OH)_3 + H_2O$$

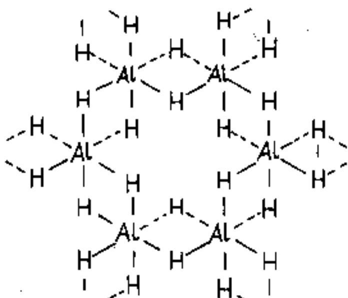
Quá trình chuyển $Al(OH)_3$ thành Al_2O_3 được thực hiện giống như trên.

Gần đây người ta đã thí nghiệm thành công một phương pháp chế nhôm không cần điện phân và bắt đầu xây dựng nhà máy để sản xuất theo phương pháp đó.

Nguyên tắc của phương pháp là clo hóa đất sét đã nung trước để lấy nhôm clorua rồi dùng bột mangan khử hơi nhôm clorua ở nhiệt độ ∽ 230°C.

Ưu điểm nổi bật của phương pháp này là tiết kiệm được nhiều năng lượng (đến 90%), sử dụng được đất sét là nguyên liệu rất sẵn có và không gây ô nhiễm môi trường. Bởi vậy có lẽ đến đầu thế kỉ 21 phương pháp mới đó sẽ cho phép nhôm thay thế được các vật liệu như thép, gỗ, thủy tinh và bê tông trong nhiều ngành công nghiệp.

Nhôm hiđrua

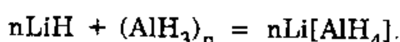


Nhôm hiđrua là hợp chất polime $(AlH_3)_n$. Nó là chất rắn vô định hình, màu trắng, không bay hơi và phân hủy ở nhiệt độ trên 105°C thành nguyên tố.

Cũng như bo hiđrua, nhôm hiđrua là hợp chất thiếu electron. Người ta cho rằng nó có kiến trúc lớp. Mỗi nguyên tử Al được sáu nguyên tử H bao quanh theo kiểu bát diện. Mỗi nguyên tử Al nối với ba nguyên tử Al ở bên cạnh bằng những liên kết ba tâm như trong điboran :

Nhôm hiđrua là hợp chất rất nhạy với oxi và nước, chẳng hạn nó bốc cháy trong không khí. Khi tan trong dung dịch ete, nó dễ dàng kết hợp với hiđrua của kim loại kiềm tạo thành hiđroaluminat.

Ví dụ :

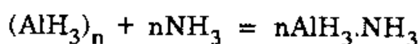


$$nLiH + (AlH_3)_n = nLi[AlH_4].$$

Cũng như $Li[BH_4]$, $Li[AlH_4]$ là chất khử mạnh, thường dùng trong các phản ứng hữu cơ và vô cơ. Nhôm hiđrua tuy khác nhiều với bo hiđrua nhưng các ion $[AlH_4]^-$ và $[BH_4]^-$ lại giống nhau nhiều.

Ở nhiệt độ thấp, nhôm hiđrua dễ dàng kết hợp với những chất cho như NH_3, MNH_2, M_2NH, M_3N (M = kim loại kiềm), $N(CH_3)_3$.

Ví dụ :



$$(AlH_3)_n + nNH_3 = nAlH_3.NH_3$$

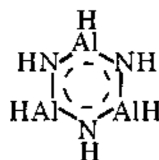
Giống như B, đối với Al người ta cũng đã biết được những hợp chất có kiến trúc tương tự những hợp chất tương ứng của cacbon.

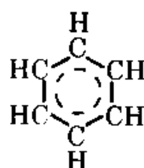
Ví dụ :

$H_3N - AlH_3$ (alazan) tương tự $H_3C - CH_3$ (etan),

$H_2N = AlH_2$ (alazen) tương tự $H_2C = CH_2$ (etilen),

$HN \equiv AlH$ (alazin) tương tự $HC \equiv CH$ (axetilen).



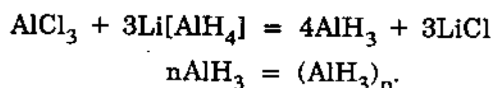
(alazol) tương tự


(benzen)

Những hợp chất này của nhôm kém bền hơn so với những hợp chất tương ứng của bo.

Nhôm hiđrua lần đầu tiên được điều chế vào năm 1942 khi phóng điện êm qua hỗn hợp nhôm trimetyl và hiđro. Chế hóa hỗn hợp sản phẩm được tạo nên là $Al_2(CH_3)_3H_3$ và $(AlH_3)_n$ với trimetylamin $[N(CH_3)_3]$, thu được $(AlH_3)_nN(CH_3)_3$. Chưng cất hợp chất này ở 100 – 135°C, người ta tách được $(AlH_3)_n$.

Gần đây nhôm hiđrua được điều chế bằng tương tác của $AlCl_3$ với dung dịch $Li[AlH_4]$ trong ete :



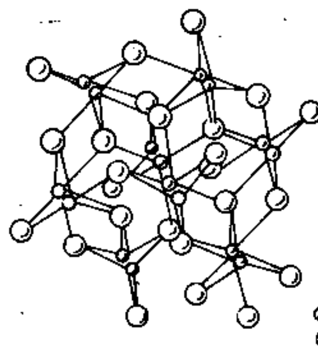
$$AlCl_3 + 3Li[AlH_4] = 4AlH_3 + 3LiCl$$

$$nAlH_3 = (AlH_3)_n.$$

Nhôm oxit (Al_2O_3)

Nhôm oxit tồn tại dưới một số dạng đa hình, bền hơn hết là các dạng α và γ.

$Al_2O_3 - \alpha$ là những tinh thể bao gồm những ion O^{2-} gói ghém sít sao kiểu lục phương, trong đó hai phần ba lỗ trống bát diện được ion Al^{3+} chiếm (hình 43). Nó không có màu và không tan trong nước. Nó được tạo nên khi nung ở 1000°C nhôm hiđroxit hoặc muối nhôm hay được tạo nên trong phản ứng nhiệt nhôm. Nó cũng tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng khoáng vật *corundum* chứa trên 90% oxit. Vì thường chứa tạp chất nên corunđum có màu đục hoặc màu bẩn. Corunđum nóng chảy ở 2072°C, sôi ở ~ 3500°C và rất cứng, chỉ thua kim cương, bo nitrua và cacborunđum. Nhờ có độ cứng cao, corunđum được dùng làm đá mài và bột mài kim loại.



Hình 43 – Kiến trúc tinh thể của $Al_2O_3 - \alpha$

Độ bền nhiệt động và độ bền cơ học của Al_2O_3 tất nhiên có liên quan với năng lượng mạng lưới lớn của tinh thể oxit. Năng lượng lớn đó được giải thích là do tạo nên không chỉ bởi tương tác tĩnh điện giữa các ion Al^{3+} và O^{2-} mà bởi sự đóng góp của liên kết cộng hóa trị. Với bán kính bé và điện tích lớn, ion Al^{3+} có tác dụng cực hóa mạnh đối với ion O^{2-} làm cho những cặp electron của O^{2-} có thể chiếm những obitan p và d trống của Al^{3+}. Việc chuyển electron từ O^{2-} đến Al^{3+} tất nhiên làm giảm tương tác tĩnh điện nhưng bù lại bằng tương tác cộng hóa trị làm cho Al_2O_3 có độ bền đặc biệt.

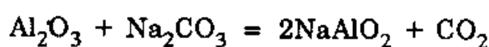
Đá quý *xaphia* màu lam là corunđum tinh khiết chứa những vết Fe^{2+}, Fe^{3+} và Ti^{4+}, đá quý *rubi* màu đỏ là corunđum tinh khiết chứa những vết Cr^{3+}. Rất gần đây, ở nước ta đã phát hiện các mỏ rubi (nhân dân ta gọi là đá đỏ) ở Yên Bái và Quỳ Hợp (Nghệ An).

Ngày nay những đá quý này có thể điều chế nhân tạo bằng cách nấu chảy Al_2O_3 với một lượng nhỏ oxit của kim loại tạo màu ở trong ngọn lửa hiđro – oxi hoặc hồ quang rồi cho kết tinh thành những đơn tinh thể lớn. Những đá quý này trong suốt, lấp lánh và có màu rất đẹp nên được dùng làm đồ trang sức. Ngoài ra rubi còn được dùng làm trục quay của một số dụng cụ chính xác và làm chân kính đồng hồ.

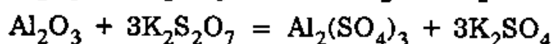
Một lãnh vực hiện đại nhất sử dụng rubi là điện tử học lượng tử. Thiết bị phát quang lượng tử đầu tiên được chế ra năm 1960 là laze rubi. Tia laze có thể đốt nóng mạnh và hết sức tập trung nên có thể đốt thủng không chỉ tấm kim loại mà cả kim cương nữa. Mặt khác tia laze có thể truyền thông tin đi xa gấp hàng ngàn lần so với sóng vô tuyến. Hiện nay tuy đã có thêm nhiều vật liệu laze khác như dung dịch nước của một số phẩm màu hữu cơ, những hợp chất bán dẫn, khí cacbonic, hỗn hợp các khí He và Ne v.v..., rubi vẫn là một trong những vật liệu tốt nhất.

Ở nhiệt độ thường corunđum rất trơ về mặt hóa học, nó không tan trong nước, dung dịch axit và dung dịch kiềm. Nhưng ở nhiệt độ khoảng 1000°*C*, nó tương tác mạnh với hiđroxit, cacbonat, hiđrosunfat và đisunfat kim loại kiềm ở trạng thái nóng chảy.

Ví dụ :



$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$$



$$Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

Ở nhiệt độ cao Al_2O_3 tương tác với oxit của một số kim loại tạo nên những sản phẩm có tính chất của đá quý, ví dụ như alexanđrit $Al_2O_3.BeO$ và spinen $Al_2O_3 . MgO$.

Spinen là khoáng vật chứa Mg và Al, trước kia được coi là magie aluminat $MgAl_2O_4$. Ngày nay phương pháp nghiên cứu kiến trúc bằng tia Rơnghen chỉ cho thấy trong tinh thể spinen không có những nhóm AlO_4 hay AlO_3 mà gồm những ion O^{2-} gói ghém sít sao kiểu lập phương, giống như Al_2O_3-γ, trong đó ion Al^{3+} chiếm những lỗ trống bát diện và ion Mg^{2+} chiếm những lỗ trống tứ diện. Như vậy spinen là một oxit hỗn hợp $MgO.Al_2O_3$. Nó đại diện cho một nhóm khoáng vật tạo nên những tinh thể lập phương đồng hình, trong đó Mg được thay bằng kim loại hóa trị hai khác như Fe, Zn, Mn còn Al được thay bằng kim loại hóa trị ba khác như Fe, Cr. Ví dụ như ganit $ZnAl_2O_4$, hecxitnit $FeAl_2O_4$ và piconit (Fe, Mg) (Al, Cr, Fe)O_4. Những hợp chất kiểu spinen này có thể được tạo nên bằng cách nấu chảy hỗn hợp các oxit tương ứng.

Tuy nhiên Al_2O_3-γ được tạo nên khi nung AlOOH ở 500 – 600°*C*, hoạt động hơn corunđum, có thể tan trong dung dịch kiềm và dung dịch axit.

Al_2O_3-γ là những tinh thể lập phương không màu và không tồn tại trong thiên nhiên. Ở khoảng 1000°C, dạng γ chuyển sang dạng α. $Al_2O_3 - \gamma$ được tạo nên khi nung $Al(OH)_3$ ở 550°*C*, có khả năng hút ẩm rất mạnh và hoạt động về mặt hóa học. Nhờ có tinh thể rất bé và do đó có tổng bề mặt rất lớn, $Al_2O_3 - \gamma$ được dùng làm chất hấp thụ, pha rắn trong cột sắc kí khí, chất xúc tác và giá đỡ chất xúc tác. Tuy nhiên Al_2O_3 được tạo nên ở trên bề mặt kim loại có kiến trúc khác với các dạng α và γ, nó có mạng lưới khuyết của muối ăn, trong đó cách sắp xếp các ion Al^{3+} và O^{2-} khác với cách sắp xếp các ion Na^+ và Cl^- ở chỗ thiếu mất một phần ba số ion Al^{3+}.

Phần chủ yếu của nhôm oxit được dùng để điều chế nhôm. Ngoài ra nó còn được dùng làm vật liệu chịu lửa : chén nung, ống nung và lớp lót trong của các lò điện. Nhôm oxit tinh khiết còn được dùng làm ximăng trám răng (28,4% Al_2O_3).

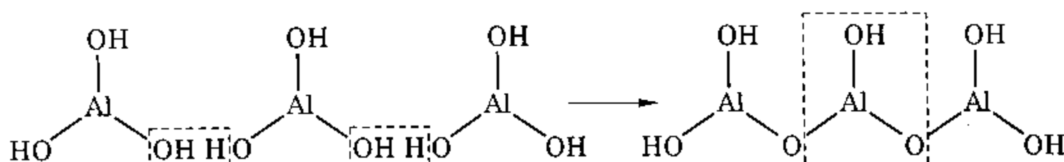
Trong công nghiệp, nhôm oxit được điều chế bằng cách nung $Al(OH)_3$ ở nhiệt độ 1200° - 1400°C :



$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

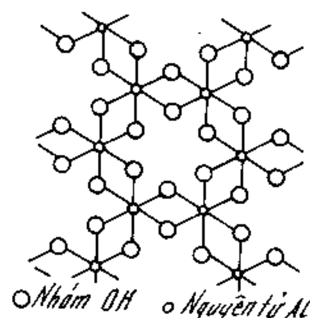
Nhôm hiđroxit

Nhôm hidroxit được tạo nên khi hiđroxit kim loại kiềm tác dụng với muối nhôm, là kết tủa nhầy màu trắng, thực tế không tan trong nước. Kết tủa đó chứa nhiều nước. Bằng phương pháp Rơnghen người ta xác nhận rằng nó không có kiến trúc tinh thể. Để lâu nó mất nước dần và khi sấy khô rồi nung đến mất hoàn toàn nước nó biến thành oxit. Người ta cho rằng ngoài sự mất nước kết tinh, kết tủa đó còn mất nước do sự ngưng tụ những phân tử $Al(OH)_3$:



Sự ngưng tụ giữa các nhóm OH tiếp tục làm mất nước cho đến khi chỉ còn oxit. Như vậy kết tủa nhầy của nhôm hiđroxit là hiđrat của oxit có thành phần biến đổi từ $Al_2O_3.nH_2O$ (n > 3) qua $Al_2O_3.3H_2O$ (tức là $Al(OH)_3$, $Al_2O_3.H_2O$ (tức là AlOOH) đến Al_2O_3. Tuy nhiên do thói quen và để thuận tiện người ta biểu diễn thành phần của kết tủa nhầy của nhôm hiđroxit bằng công thức $Al(OH)_3$.

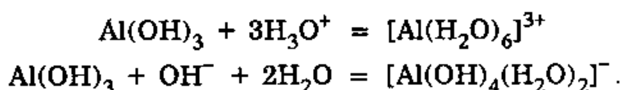
$Al(OH)_3$ tinh thể được tạo nên khi cho khí CO_2 tác dụng với dung dịch natri aluminat. Tinh thể đó cũng tồn tại trong thiên nhiên ở dạng khoáng vật hiđragilit (hay gipxit). Hiđragilit gồm những tinh thể đơn tà và có kiến trúc lớp (hình 44). Mỗi lớp gồm có hai mặt phẳng đựng các nhóm OH và những nguyên tử Al nằm giữa hai lớp đó. Mỗi nguyên tử Al được sáu nhóm OH bao quanh. Trong mạng lưới của $Al(OH)_3$ có những liên kết hiđro định hướng kiểu O—H --- O—H ; mỗi nguyên tử O của lớp này nằm trên nguyên tử O của lớp khác ở bên cạnh. Xác định khoảng cách giữa các nguyên tử O người ta biết rằng tâm của nguyên tử O ở mặt phẳng dưới của lớp trên nằm trên tâm của nguyên tử O ở mặt phẳng trên của lớp dưới và có liên kết hiđro theo các hướng thẳng đứng và nằm ngang.



Hình 44 – Kiến trúc lớp của hiđragilit

Hiđragilit bền ở nhiệt độ dưới 155°C, nó có trong thành phần của nhiều loại boxit. Ngoài ra trong boxit còn có hai khoáng vật nữa có thành phần AlOOH và có tinh thể tà phương là : điaspo AlOOH–γ bền ở khoảng nhiệt độ 280 – 400°C (phân hủy thành Al_2O_3–α ở 420°C) và boxit AlOOH–γ bền ở khoảng 155° – 280°C (phân hủy thành Al_2O_3–γ ở gần 300°C). Boxit cũng có thể tạo nên khi đun nóng nhôm hiđroxit trong dung dịch amoniac ở 200°C.

Nhôm hiđroxit là chất lưỡng tính điển hình, khi mới kết tủa nó tan dễ dàng trong các dung dịch axit và bazơ :



$$Al(OH)_3 + 3H_3O^+ = [Al(H_2O)_6]^{3+}$$
$$Al(OH)_3 + OH^- + 2H_2O = [Al(OH)_4(H_2O)_2]^-.$$

Ion $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ thường viết gọn là $[Al(OH)_4]^-$ có thể kết hợp thêm ion OH^- tạo thành $[Al(OH)_5]^{2-}$ và $[Al(OH)_6]^{3-}$. Tất cả những ion này được gọi chung là *hidroxoaluminat.* Muối khan thu được khi làm bay hơi dung dịch natri hiđroxoaluminat thường được biểu diễn bằng công thức $NaAlO_2$ và coi như là muối của *axit metaaluminic* ($HAlO_2$ hay AlOOH). Vì tính axit của nhôm hiđroxit là rất yếu nên muối aluminat bị thủy phân mạnh trong dung dịch đậm đặc và bị thủy phân hoàn toàn trong dung dịch loãng cho kết tủa hiđroxit và môi trường kiềm.

Bởi vậy khi pha loãng dung dịch aluminat hay sục khí CO_2 vào dung dịch đó, nhôm hiđroxit sẽ kết tủa. Trong phòng thí nghiệm, để điều chế nhôm hiđroxit người ta cho một trong các chất NaOH, KOH, NH_3 và Na_2CO_3 vào dung dịch của muối nhôm. Phản ứng ion chung là :



$$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$$

Nhôm halogenua

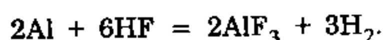
Các hợp chất *nhôm halogenua* khác với nhau nhiều về cấu tạo và tính chất. Nhôm florua có kiến trúc ion, nhôm bromua và nhôm iođua ở mọi trạng thái đều gồm những phân tử Al_2Br_6 và Al_2I_6, nhôm clorua ở trạng thái rắn có kiến trúc ion nhưng ở trạng thái khí và trạng thái tan gồm những phân tử Al_2Cl_6.

Dưới đây là nhiệt tạo thành ΔH^o_{tt} (*kJ/mol*) của các halogenua đó :

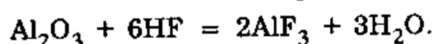
AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
−1504	−704	−527	−314

Nhôm florua (AlF_3). Nhôm florua là chất ở dạng những tinh thể tam tà, có màu trắng, nóng chảy ở 1290°*C*. Mạng lưới tinh thể rất vững bền, gồm có các ion F^- và các ion Al^{3+} *gói ghém* gần như sít sao. Rất trơ về mặt hóa học, nó không tan trong nước, axit và bazơ. Nó chỉ kết hợp dễ dàng với florua kim loại tạo thành các *floroaluminat* có công thức chung $M[AlF_4]$, $M_2[AlF_5]$ và $M_3[AlF_6]$ (M = kim loại kiềm). Trong các floroaluminat, quan trọng đối với thực tế là criolit $Na_3[AlF_6]$, được dùng vào việc điều chế nhôm.

Nhôm florua có thể điều chế bằng cách cho nhôm hay nhôm oxit tương tác với khí HF ở nhiệt độ cao :

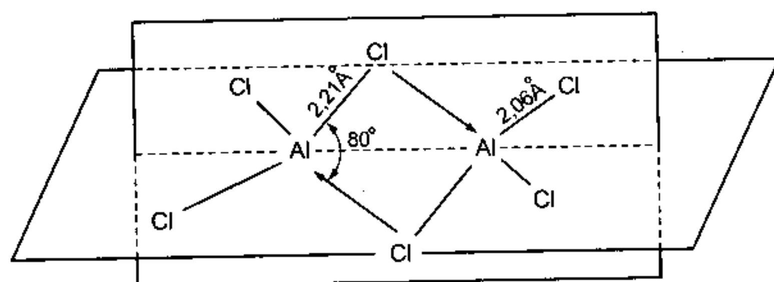


$$2Al + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2.$$



$$Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O.$$

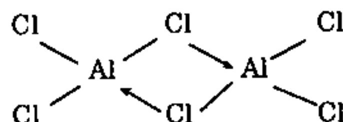
Nhôm clorua ($AlCl_3$). Nhôm clorua khan là chất ở dạng những tinh thể lục phương có màu trắng. Nó thường ngả màu vàng nhạt vì chứa tạp chất $FeCl_3$. Nó thăng hoa ở 183°*C* và nóng chảy dưới áp suất ở 192,6°*C*.



Xác định khối lượng phân tử của chất ở trạng thái khí và trạng thái tan

trong dung môi hữu cơ, nhận thấy trong các trạng thái đó phân tử ở dạng đime Al_2Cl_6. Bằng phương pháp nhiễu xạ electron, người ta biết rằng hai nguyên tử Al trong phân tử đime đó nối với nhau qua cầu clo tương tự như cầu hiđro trong điboran :

Độ dài của liên kết Al – Cl trong cầu là 2,21Å, độ dài của liên kết Al–Cl ở hai đầu là 2,06Å và góc ClAlCl là 80°. Mối liên kết Al–Cl–Al không cần phải mô tả như liên kết ba tâm B–H–B trong điboran mà có thể coi là gồm có một liên kết cộng hóa trị bình thường tạo nên nhờ sự ghép đôi một electron của Al với một electron của Cl và một liên kết cộng hóa trị kiểu cho – nhận mà nguyên tử cho là Cl^- :



Phân tử đime này phân li hoàn toàn thành phân tử đơn ở 800°C.

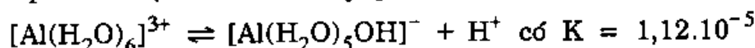
Nhôm clorua ở trạng thái rắn dẫn điện tốt hơn ở trạng thái nóng chảy, vì ở trạng thái rắn có cấu tạo ion còn khi nóng chảy có sự chuyển sang hợp chất phân tử.

Nhôm clorua khan bốc khói khá mạnh trong không khí vì nó hút ẩm mạnh rồi bị thủy phân giải phóng HCl :



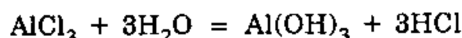
$$AlCl_3 + 2H_2O = Al(OH)_2Cl + 2HCl.$$

Bởi vậy cần để muối khan ở trong lọ kín. Nó dễ tan trong nước và trong nhiều dung môi hữu cơ. Khi bỏ nhôm clorua khan vào nước ta nghe tiếng xèo xèo giống như khi nhúng sắt đỏ vào nước : ở đây phản ứng phát ra nhiều nhiệt. Dung dịch nước của nó cũng như của muối nhôm khác có phản ứng axit vì bị thủy phân. Những nấc thủy phân của ion Al^{3+} ở trong nước được coi như là sự phân li proton của phân tử H_2O ở trong ion phức aqua. Ví dụ như nấc thủy phân thứ nhất :



$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^- + H^+ \text{ có } K = 1{,}12.10^{-5}$$

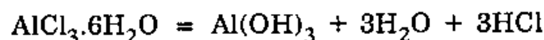
Như vậy dung dịch muối nhôm có tính axit tương đương dung dịch axit axetic. Khi đun nóng hay trong dung dịch loãng, phản ứng thủy phân đó xảy ra hoàn toàn :



$$AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl$$

Trong thực tế người ta có thể chuẩn độ muối nhôm bằng NaOH với chỉ thị là metyl da cam.

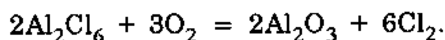
Nhôm clorua hexahiđrat có thành phần $AlCl_3.6H_2O$ là chất ở dạng những tinh thể tà phương, trong suốt, có màu vàng rất nhạt và chảy rữa trong không khí. Nó tan dễ dàng trong nước nhưng rất khó kết tinh từ dung dịch nước. Khi đun nóng, muối hiđrat không mất nước biến thành muối khan mà giải phóng khí HCl theo phản ứng :



$$AlCl_3.6H_2O = Al(OH)_3 + 3H_2O + 3HCl$$

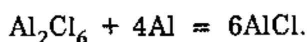
Hiđrat đó chỉ chuyển thành muối khan khi đun nóng trong khí Cl_2 hay khí HCl.

Nhôm clorua có thể kết hợp dễ dàng với clorua kim loại kiềm tạo thành *cloroaluminat* có công thức chung là $M[AlCl_4]$ và $M_3[AlCl_6]$ (M là kim loại kiềm). Muối khan đặc biệt dễ kết hợp với NH_3, H_2O, PCl_5, $POCl_3$ và một số hợp chất hữu cơ. Vì vậy nó được dùng rộng rãi làm chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ. Dưới tác dụng của khí oxi khô, muối khan bị phân hủy giải phóng Cl_2 ở nhiệt độ 420°C :



$$2Al_2Cl_6 + 3O_2 = 2Al_2O_3 + 6Cl_2.$$

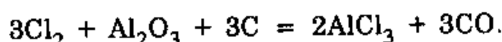
Ở 1000°C nó tương tác với nhôm kim loại tạo thành muối của nhôm có số oxi hóa thấp hơn :



$$Al_2Cl_6 + 4Al = 6AlCl.$$

Nhôm clorua khan có thể điều chế bằng cách cho khí clo tương tác với bột nhôm ở 500 – 550°C hoặc với hỗn hợp Al_2O_3 và than ở 1000°C hoặc cho khí HCl khô đi qua bột nhôm đốt nóng :

Ví dụ :



$$3Cl_2 + Al_2O_3 + 3C = 2AlCl_3 + 3CO.$$

Muối hiđrat được điều chế bằng cách sục khí HCl đến bão hòa vào dung dịch của nhôm trong axit clohiđric.

Nhôm sunfat và phèn nhôm

Nhôm sunfat $Al_2(SO_4)_3$ là chất bột màu trắng. Nó bị phân hủy ở nhiệt độ trên 770°C. Từ dung dịch nước, nó kết tinh ở dạng hiđrat $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$. Đây là những tinh thể đơn tà, trong suốt, dễ tan trong nước và ít tan trong rượu. Khi sấy trong chân không ở 50°C, nó mất bớt nước chuyển thành hiđrat $Al_2(SO_4)_3.16H_2O$ và khi đun nóng đến 340°C nó mất nước hoàn toàn biến thành muối khan.

Nhôm sunfat có thể kết hợp với sunfat kim loại kiềm tạo thành loại muối kép $M_2Al_2(SO_4)_4.24H_2O$ thường gọi là *phèn nhôm*. Chính tên gọi nhôm (aluminium) là sinh ra từ chữ phèn (alumen).

Phèn là một loại *muối kép* có công thức chung là : $M_2SO_4.E_2(SO_4)_3.24H_2O$, trong đó M là Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl và E là Al, Cr, Fe, Ga, In, Tl, Co. Chúng đồng hình với nhau và tạo nên những tinh thể đẹp hình bát diện, không màu hoặc có màu. Được sử dụng nhiều hơn hết là phèn nhôm – kali $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$, phèn crôm – kali $K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3.24H_2O$ và phèn sắt – amoni $(NH_4)_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3.24H_2O$.

Phèn nhôm – kali, hay thường gọi là phèn chua là hợp chất ở dạng những tinh thể hình bát diện, không có màu, có vị hơi chua và chát. Ở 92,5°C nó nóng chảy trong nước kết tinh ; ở nhiệt độ cao hơn nó dễ mất nước hoàn toàn tạo thành muối khan dưới dạng một khối hình nấm to, xốp và rất dễ vỡ thành bột gọi là phèn phi. Khác với $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ có nhiệt hòa tan dương, phèn nhôm – kali có nhiệt hòa tan âm. Độ tan ở trong nước của phèn nhôm – kali kém hơn độ tan của từng muối sunfat riêng, nó tan không đáng kể ở nhiệt độ thấp nhưng độ tan tăng nhanh khi nhiệt độ tăng :

Nhiệt độ °C ...	0	15	30	60	92,5	100
Độ tan *(g)* trong 100*g* nước	2,95	5,04	8,40	24,8	119,5	154

Phèn nhôm không tan trong rượu tuyệt đối.

Nhôm sunfat và phèn nhôm–kali có những công dụng chủ yếu giống như nhau trong công nghiệp giấy, nhuộm, thuộc da và đánh trong nước. Những công dụng này đều xuất phát từ chỗ muối nhôm thủy phân khá mạnh ở trong nước tạo thành nhôm hiđroxit. Khi nhuộm vải, hiđroxit đó được sợi vải hấp phụ và giữ chặt trên sợi sẽ kết hợp với phẩm nhuộm tạo thành màu bền, cho nên có tác dụng là *chất cắn màu*. Tác dụng *đánh trong* nước là do hiđroxit đó, với bề mặt rất phát triển, hấp phụ các chất lơ lửng ở trong nước kéo chúng cùng lắng xuống dưới. Trong công nghiệp giấy, nhôm sunfat hay phèn nhôm được cho vào bột giấy cùng với muối ăn. Nhôm clorua được tạo nên do phản ứng trao đổi, bị thủy phân mạnh hơn tạo nên hiđroxit. Hiđroxit này sẽ kết dính những sợi xenlulozơ với nhau làm cho giấy không bị nhòe mực khi viết.

Nhôm sunfat dùng cho công nghiệp giấy cần phải tinh khiết không được chứa sắt nên được sản xuất bằng cách cho nhôm hiđroxit tinh khiết tác dụng với axit sunfuric

đặc nóng. Nhôm sunfat không tinh khiết có thể điều chế bằng cách cho đất sét đã nung trước hoặc boxit tác dụng trực tiếp với axit sunfuric đặc và nóng.

Phèn nhôm–kali được điều chế bằng cách kết tinh từ hỗn hợp dung dịch nhôm sunfat và kali sunfat có cùng một nồng độ.

Các nguyên tố gali, inđi và tali

Tính chất lí học. Ở trạng thái tự do, gali và inđi là những kim loại có màu trắng bạc, tali có màu xám xanh. Gali cứng gần bằng chì, còn inđi và tali mềm hơn. Tất cả đều có nhiệt độ nóng chảy thấp, nhất là gali, nhưng đều có nhiệt độ sôi cao :

	Ga	In	Tl
Nhiệt độ nóng chảy, ^oC...	30	156	303
Nhiệt độ sôi, ^oC...	2403	2075	1457

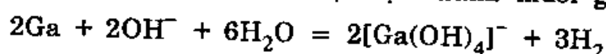
Nhiệt độ nóng chảy rất thấp của gali có lẽ là do ở trạng thái rắn gali có mạng lưới phân tử, tại các mắt của mạng lưới là những phân tử Ga_2. Những phân tử Ga_2 cũng tồn tại ở trong gali lỏng. Nhiệt độ sôi rất cao của gali là do khi sôi phân tử Ga_2 phân hủy thành nguyên tử. Gali lỏng rất dễ chậm đông, nghĩa là ở dưới nhiệt độ nóng chảy, nó vẫn không hóa rắn. Mặt khác nhờ có nhiệt độ nóng chảy thấp, nhiệt độ sôi rất cao và độ dãn nở nhiệt đều, gali lỏng được dùng để nạp vào những nhiệt kế có vỏ bằng thạch anh và đo được nhiệt độ cao từ 500 đến 1200^oC.

Gali và inđi phản chiếu tốt và đều ánh sáng nên được dùng để tráng gương, đặc biệt inđi là kim loại không thể thay thế được trong việc sản xuất các gương của kính thiên văn chính xác.

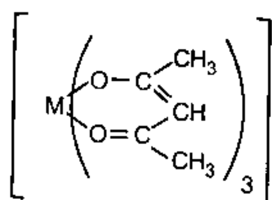
Cũng như nhôm, gali, inđi và tali dễ tạo nên hợp kim với các kim loại khác. Gali và inđi được dùng để chế hợp kim dễ nóng chảy. Ví dụ như hợp kim gồm 18,1% In, 41% Bi, 22,1% Pb, 10,5% Sn và 8,2% Cd nóng chảy ở 47^oC, được dùng để bó xương trong những trường hợp phức tạp (thay thạch cao) ; hợp kim gồm 82% Ga, 12% Sn và 6% Zn nóng chảy ở 17^oC dùng để trám răng ; những hợp kim gồm 75% Ga và 25% In nóng chảy ở 16^oC và hợp kim gồm 92% Ga và 8% Sn nóng chảy ở 20^oC được dùng trong những thiết bị chữa cháy tự động. Thêm một ít inđi vào bạc, vẻ sáng của bạc tăng lên và khi để lâu trong không khí bạc sẽ không bị mờ đục. Một lượng nhỏ inđi thêm vào hợp kim của đồng làm tăng độ bền đối với nước biển. Tali được dùng để chế những hợp kim bền hóa học, ví dụ như hợp kim gồm 70% Pb, 20% Sn và 10% Tl rất bền đối với hỗn hợp các axit sunfuric, clohiđric và nitric.

Tính chất hóa học. Giống với nhôm, gali và inđi bền đối với không khí vì được lớp oxit bền bảo vệ còn tali bị oxi hóa chậm. Trong thực tế người ta dùng inđi để mạ ngoài một số kim loại làm cho chúng không bị gỉ. Khi đun nóng, Ga, In và nhất là Tl tương tác mãnh liệt với oxi và lưu huỳnh. Với clo và brom, chúng tương tác ở nhiệt độ thường còn với iot, khi đun nóng.

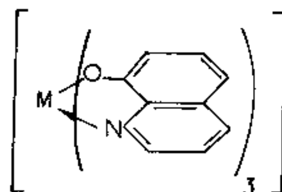
Có thế điện cực tương đối bé hơn thế điện cực của hiđro, Ga bền đối với nước giống như Al, còn In và nhất là Tl bị nước tác dụng ở trên bề mặt khi có mặt không khí. Gali và inđi tan dễ dàng trong dung dịch axit clohiđric và axit sunfuric, nhưng tali tương tác rất chậm vì ở trên bề mặt tạo nên một lớp muối TlCl khó tan bảo vệ. Ngược lại trong axit nitric, gali chỉ phản ứng chậm còn tali phản ứng rất mạnh. Giống với nhôm, gali cũng tan trong dung dịch kiềm đặc tạo thành muối galat và khí hiđro :



$$2Ga + 2OH^- + 6H_2O = 2[Ga(OH)_4]^- + 3H_2$$



(Phức chất với axetylaxeton)



(Phức chất với hiđroxi - 8 - quinolin)

Nếu không có chất oxi hóa, In và Tl không tan trong dung dịch kiềm. Ga còn có thể tan rõ rệt trong dung dịch amoniac.

Các kim loại nhóm IIIA có khả năng tạo phức dễ dàng hơn các kim loại kiềm và kiềm thổ vì ion của chúng có kích thước bé và điện tích lớn hơn. Ta có thể kể những phức chất như $Li[AlH_4]$, $H[BF_4]$ và những ion phức như $[GaCl_6]^{3-}$, $[InCl_6]^{3-}$ và $[TlCl_6]^{3-}$. Quan trọng hơn là những phức chất vòng càng với axetylaxeton, hiđroxi-8-quinolin (M là kim loại nhóm IIIA) :

Người ta thường dùng hiđroxi-8-quinolin để kết tủa Al^{3+} trong phương pháp phân tích định lượng.

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Trong thiên nhiên các nguyên tố Ga, In và Tl đều ít phổ biến và rất phân tán : Ga chiếm 4.10^{-4}%, In − 2.10^{-6}% và Tl − 8.10^{-7}% tổng số nguyên tử trong vỏ Quả Đất. Chúng không có những khoáng vật riêng mà thường có ở dưới dạng tạp chất ở trong một số quặng của những kim loại Al, Zn, Fe và Cu. Gali và inđi lần đầu tiên được phát hiện ở trong quặng kẽm còn tali ở trong chất thải của nhà máy axit sunfuric. Gali là nguyên tố đã được Menđêleep tiên đoán bốn năm trước khi Đơ Boabôđran người Pháp tìm ra. Cả ba nguyên tố đều được phát hiện bằng phương pháp phân tích quang phổ. Chính tên gọi inđi và tali đã nói lên phương pháp tìm ra chúng : inđi cho một vạch màu xanh chàm (màu của phẩm nhuộm indigo) và tali cho một vạch màu xanh lục (tiếng Hi Lạp *thallos* có nghĩa là một nhánh màu xanh lục).

Nguyên liệu chính để điều chế Ga là boxit (thường có khoảng 0,1% gali), In là quặng sunfua của các kim loại Zn, Pb và Cu và Tl là pirit (FeS_2).

Quá trình điều chế những kim loại đó là khá phức tạp. Sau nhiều lần chế hóa quặng và tinh chế, người ta tách ra được oxit hay clorua của chúng rồi điện phân dung dịch muối clorua hoặc dùng khí hiđro khử oxit của chúng.

Các hợp chất của Ga, In và Tl với số oxi hóa + 3 (kí hiệu là E (III)).

Oxit E_2O_3. Các oxit này đều là chất rắn, Ga_2O_3 có màu trắng, In_2O_3, màu vàng và Tl_2O_3, màu hung. Theo chiều tăng nhiệt tạo thành của các oxit đó ở trong dãy :

Oxit ...	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
ΔH^o, *kJ/mol...*	−1676	−1079	−931	−418

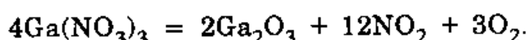
độ bền nhiệt giảm xuống : Ga_2O_3 nóng chảy ở 1740°C không phân hủy, In_2O_3 nóng chảy ở 850°C và biến thành In_3O_4 ở nhiệt độ đó, còn Tl_2O_3 bắt đầu mất oxi ở 100°C biến

thành Tl_2O và phản ứng xảy ra hoàn toàn ở trên 759°C. Vì vậy khi được đốt cháy ở trong không khí, tali tạo nên hỗn hợp Tl_2O_3 và Tl_2O.

Ga_2O_3 tồn tại dưới hai dạng thù hình có kiến trúc tương tự với các dạng thù hình của Al_2O_3 : dạng α bền ở nhiệt độ cao và dạng γ bền ở nhiệt độ thấp. In_2O_3 và Tl_2O_3 chỉ có một dạng. Tất cả các oxit E_2O_3 đều không tan trong nước, dung dịch kiềm và dung dịch axit, trừ Tl_2O_3 tan được trong axit.

Trừ Tl_2O_3, tất cả các oxit có thể điều chế bằng cách đốt cháy kim loại ở trong không khí. Ngoài ra cả ba oxit còn có thể điều chế bằng cách nhiệt phân hiđroxit hay muối nitrat.

Ví dụ :



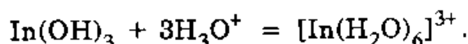
$$4Ga(NO_3)_3 = 2Ga_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2.$$

Riêng Tl_2O_3 có thể điều chế bằng cách dùng ozon oxi hóa Tl_2O.

Hidroxit $E(OH)_3$. Các hiđroxit này là kết tủa nhầy, thực tế không tan trong nước và có thành phần không xác định. Gali hiđroxit có màu trắng tồn tại dưới hai dạng $Ga(OH)_3$ và GaOOH, inđi hiđroxit chỉ có một dạng $In(OH)_3$ có màu trắng và tali hiđroxit có hai dạng $Tl(OH)_3$ và TlOOH đều có màu hung đỏ. Khi đun nóng nhẹ, huyền phù $Tl(OH)_3$ dễ chuyển thành TlOOH và khi đun sôi, chuyển thành Tl_2O_3. Các hiđroxit của gali và inđi mất nước khi đun nóng.

Các hiđroxit tan dễ dàng trong dung dịch axit tạo thành muối E (III)

Ví dụ :



$$In(OH)_3 + 3H_3O^+ = [In(H_2O)_6]^{3+}.$$

Trừ tali hiđroxit, chúng còn tan trong dung dịch kiềm giống như nhôm hiđroxit tạo thành muối hiđroxogalat và hiđroxoinđat có thành phần và tính chất tương tự aluminat.

Ví dụ :



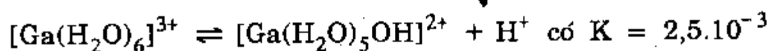
$$In(OH)_3 + OH^- = [In(OH)_4]^-.$$

Riêng gali hiđroxit còn tan được trong dung dịch amoniac đậm đặc khác với nhôm hiđroxit. Điều này cho thấy tính axit của gali hiđroxit mạnh hơn nhôm hiđroxit.

Tất cả các hiđroxit có thể điều chế bằng cách cho dung dịch muối E (III) tác dụng với kiềm.

Muối E(III). Đa số muối của axit mạnh dễ tan trong nước nhưng bị thủy phân khá mạnh giống như muối nhôm làm cho dung dịch có phản ứng axit.

Ví dụ :



$$[Ga(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Ga(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ \text{ có } K = 2,5.10^{-3}$$

Trong những muối tan của axit yếu, nhiều muối bị thủy phân hoàn toàn. Các muối khi kết tinh từ dung dịch nước đều ở dạng hiđrat giống như muối nhôm.

Các halogenua EX_3 (X = F, Cl, Br và I) nói chung giống với nhôm halogenua AlX_3. Chúng tương đối dễ nóng chảy, dễ tan trong nước và một số dung môi hữu cơ. Khi kết tinh từ dung dịch, chúng tạo nên hiđrat $EX_3.6H_2O$. Các muối GaI_3 và InI_3 có màu vàng, TlI_3 có màu đen. Giống với $AlCl_3$, các muối khan $GaCl_3$ và $TlCl_3$ cũng bốc khói mạnh ở trong không khí. Ở trạng thái hơi và trong các dung môi hữu cơ, các halogen có công thức phân tử E_2X_6 giống như Al_2Cl_6. Giống với $AlCl_3$, chúng dễ dàng kết hợp với halogenua kim loại kiềm tạo thành những phức chất kiểu $M_3[EX_6]$ và $M[EX_4]$ (ở đây M là kim loại kiềm).

Ví dụ :



$$GaCl_3 + 3KCl = K_3[GaCl_6]$$

Các hợp chất của tali với số oxi hóa +1 (kí hiệu là Tl(I)).

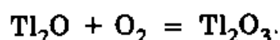
Ion Tl^+ có bán kính 1,44*Å*, tương đương với bán kính của các ion K^+, Rb^+ và Ag^+ (1,33 ; 1,48 và 1,26*Å*) cho nên hợp chất của nó giống nhiều với hợp chất của kim loại kiềm hay của bạc.

Tali(I) oxit (Tl_2O) là chất ở dạng bột màu đen, ở 300°*C* nóng chảy thành chất lỏng màu vàng tương tác mạnh với thủy tinh và sôi ở 1080°*C*. Nó hút ẩm và tan dễ dàng trong nước tạo thành tali(I) hiđroxit :



$$Tl_2O + H_2O = 2TlOH.$$

Nó cũng dễ tan trong rượu và axit. Khi đun nóng trong oxi hay trong không khí, nó biến thành tali(III) oxit :



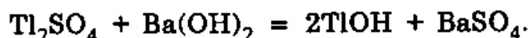
$$Tl_2O + O_2 = Tl_2O_3.$$

Nó dễ bị hiđro hay cacbon monoxit khử đến kim loại.

Tali(I) oxit có thể điều chế bằng cách phân hủy TlOH ở 100°*C* trong điều kiện không có không khí.

Tali(I) hiđroxit (TlOH) là chất dạng tinh thể màu vàng, không bền và mất nước ở 100°*C* biến thành Tl_2O. Nó hấp thụ khí CO_2 và tan trong nước tạo thành dung dịch kiềm mạnh. Dung dịch nước của nó cũng hấp thụ khí CO_2, tác dụng với thủy tinh và sứ. Tuy nhiên TlOH là bazơ yếu hơn KOH.

TlOH có thể điều chế bằng cách hòa tan Tl_2O vào nước hoặc cho muối Tl_2SO_4 tác dụng với $Ba(OH)_2$:



$$Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2TlOH + BaSO_4.$$

Muối Tl(I) : Cũng như muối kim loại kiềm, các muối của tali(I) chủ yếu là hợp chất ion. Ví dụ TlF có kiến trúc kiểu NaCl, còn TlCl, TlBr và TlI có kiến trúc kiểu CsCl. Nhiều muối Tl(I) ít tan hơn nhiều so với muối kim loại kiềm. Những muối đó là xianua, nitrat, cacbonat, sunfat, photphat, peclorat và phèn. Dung dịch muối Tl(I) hết sức độc, chỉ những vết cũng có thể làm cho người ta bị rụng tóc.

Giống với muối của bạc, TlF dễ tan nhưng TlCl, TlBr và TlI tương đối ít tan, ít tan nhất là Tl_2CrO_4 và Tl_2S. Giống với AgCl, muối TlCl cũng nhạy cảm với ánh sáng, nó bị đen dưới tác dụng của ánh sáng.

Khác với những hợp chất của Ga(I) và In(I) là những chất khử mạnh, các hợp chất của Tl(I) chỉ chuyển thành Tl(III) khi tác dụng với những chất oxi hóa mạnh. Trong khi đó những hợp chất của Tl(III) là chất oxi hóa mạnh, chúng dễ chuyển thành hợp chất của Tl(I).

CHƯƠNG V

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IVA

Nhóm IVA gồm những nguyên tố : cacbon (C), silic (Si), gecmani (Ge), thiếc (Sn) và chì (Pb). Dưới đây là một số đặc điểm của nguyên tử những nguyên tố đó (Bảng 17)

Bảng 17

Một vài đặc điểm của nguyên tử

Nguyên tố E	Số thứ tự nguyên tử	Bán kính nguyên tử (Å)	Cấu hình electron	Năng lượng ion hóa I, *eV*				Độ âm điện theo Pao linh
				I_1	I_2	I_3	I_4	
C	6	0,77	$[He]2s^2 2p^2$	11,26	24,37	47,86	64,47	2,5
Si	14	1,17	$[Ne]3s^2 3p^2$	8,15	16,34	33,46	45,13	1,8
Ge	32	1,22	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$	7,88	15,93	34,23	45,7	1,8
Sn	50	1,40	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^2$	7,33	14,63	30,6	39,6	1,8
Pb	82	1,75	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	7,42	15,03	32,0	42,3	1,8

Nguyên tử của những nguyên tố này có lớp electron hóa trị ns^2np^2. Khác với những nguyên tố của nhóm IA, IIA và IIIA đã xét trước đây, số electron hóa trị của nguyên tố nhóm IVA bằng số obitan hóa trị. Do có tổng năng lượng ion hóa khá lớn, chúng không thể mất bốn electron hóa trị để tạo nên ion 4+ ; mặt khác độ điện âm của chúng cũng chưa khá lớn, chứng tỏ không thể kết hợp thêm electron biến thành ion 4−. Để đạt được cấu hình electron bền, những nguyên tử nguyên tố nhóm IVA tạo nên những cặp electron chung của liên kết cộng hóa trị và trong các hợp chất chúng có những số oxi hóa −4, +2 và +4.

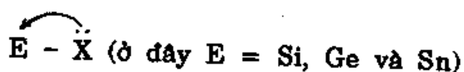
Trong những số oxi hóa dương đặc trưng, khuynh hướng cho số oxi hóa +4 giảm xuống và khuynh hướng cho số oxi hóa +2 tăng lên từ C đến Pb. Cách biến đổi như vậy về độ bền tương đối của các số oxi hóa dương đặc trưng, chúng ta đã gặp ở các nguyên tố nhóm IIIA trước đây và sẽ gặp ở các nguyên tố nhóm VA sau này. Như trước đây đã nhận xét, cách biến đổi như vậy không thể giải thích được bằng sự biến đổi tính trơ của cặp electron ns^2 hay bằng sự biến đổi năng lượng ion hóa của cặp electron đó vì rằng những nguyên tố nhóm IVA có tổng năng lượng ion hóa đó xấp xỉ với nhau. Ở đây yếu tố chủ yếu có ảnh hưởng đến độ bền tương đối của các số oxi hóa +2 và +4 là sự biến đổi năng lượng của liên kết trong hợp chất cộng hóa trị của nguyên tố nhóm IVA với nguyên tố khác. Ví dụ như năng lượng của liên kết E – X (Bảng 18) thường giảm xuống theo thứ tự Si – X, Ge – X, Sn – X và Pb – X (ở đây E là nguyên tố nhóm IVA và X là halogen).

Bảng 18

Năng lượng trung bình của một số liên kết *(kJ/mol)*

Nguyên tố	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	414,2	347,3	485,3	330,5	276,1	238,4	343,0
Si	292,8	288,7	502,0	359,8	288,7	213,4	368,2
Ge	309,6	297,0	–	355,6	284,5	209,2	–
Sn	297,0	284,5	–	343,0	272,0	196,6	–

Chú ý rằng từ C đến Si, năng lượng của liên kết E–X trong nhiều trường hợp (X = F, Cl, O...) lại tăng lên, mặc dù Si có bán kính nguyên tử lớn hơn C. Sở dĩ như vậy là những nguyên tố Si, Ge và Sn ở trạng thái lai hóa sp^3 có khả năng tạo nên liên kết π cho kiểu p → d giữa cặp electron tự do của những nguyên tử F, Cl, O... với obitan d trống của những nguyên tử Si, Ge và Sn :


E – X (ở đây E = Si, Ge và Sn)

trong khi đó C không có obitan d trống nên không có khả năng đó. Tuy nhiên C có khả năng tạo thành liên kết π kiểu p – p, ví dụ như trong những hợp chất $CH_2 = CH_2$ và CH ≡ CH mà những nguyên tố kia không có.

Do liên kết E–X có tính chất kép như thế cho nên những liên kết Si–F, Si–Cl, Si–O bền hơn những liên kết C–F, C–Cl, C–O.

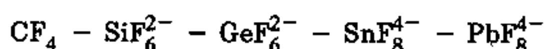
Tất nhiên những năng lượng liên kết trên đây không phản ánh khả năng dễ đứt liên kết xảy ra trong các phản ứng hóa học mà yếu tố quyết định là sự phân bố điện tích trong liên kết. Chẳng hạn như liên kết Si–F bền hơn liên kết C–F nhưng SiF_4 lại hoạt động hơn CF_4. Trong khi CF_4 không bị thủy phân thì SiF_4 bị thủy phân nhanh chóng. Đó là vì liên kết Si–F có cực hơn liên kết C–F nên nhạy cảm hơn khi tương tác với ion OH^- của nước. Hiện tượng thủy phân khác nhau giữa hợp chất của C và Si cũng là chỗ khác nhau chung giữa nguyên tố chu kì thứ hai với nguyên tố chu kì khác ở trong cùng một nhóm.

Khác với những nguyên tố nhóm IIIA, sự biến đổi tính chất trong những nguyên tố nhóm IVA không xảy ra đột ngột mà tuần tự. Cacbon là nguyên tố không – kim loại điển hình, thiếc và chì là kim loại điển hình, còn silic và gecmani là nguyên tố trung gian. Về mặt hóa học, silic là nguyên tố không – kim loại nhưng về mặt lí học lại là nguyên tố nửa – kim loại còn gecmani về cả hai mặt lí hóa đều là nguyên tố nửa – kim loại.

Nét nổi bật của những nguyên tố nhóm IVA là khả năng tạo mạch dài của cùng những nguyên tố đó. Cacbon là nguyên tố duy nhất có thể tạo nên những mạch C – C dài đến hàng trăm nguyên tử. Mạch Si–Si ngắn hơn rất nhiều và xuất hiện trong các hợp chất dãy Si_nH_{2n+2} và dãy Si_nX_{2n+2} (ở đây X là F và Cl). Gecmani chỉ tạo nên hiđrua có liên kết Ge–Ge, thiếc không tạo nên hiđrua và halogenua nhưng cho hợp chất polime kiểu $(R_2Sn)_n$ có mạch vòng hay mạch thẳng (ở đây R là gốc hữu cơ), chì không cho hợp chất có liên kết Pb – Pb nhưng trong những hợp kim Na_4Pb_4 và Na_4Pb_9 có những anion gồm nhiều nguyên tử chì. Nói chung khuynh hướng tạo thành mạch dài E – E của cùng nguyên tử giảm xuống từ C đến Pb. Sự giảm khuynh hướng đó có thể giải thích được một phần bằng sự giảm độ bền của liên kết E – E từ C đến Pb. Thật vậy năng lượng của những liên kết C – C là 347, Si – Si là 219,5. Ge – Ge là 167 và Sn – Sn là 154,8 *kJ/mol.*

Năng lượng của liên kết C – C là khá lớn, tương đương với những liên kết của C với H, Cl, O (Bảng 16). Chính nhờ khả năng tạo những liên kết C – C và C – H và khả năng tạo liên kết π kiểu p–p với những nguyên tử C, N và O mà cacbon có thể tạo nên rất nhiều hợp chất hữu cơ. Ngày nay số hợp chất này lên đến hàng triệu và được xét riêng trong *ngành hóa học hữu cơ*. Tuy nhiên những oxit, những dẫn xuất của oxit và những hợp chất chính gồm hai nguyên tố của cacbon được xét trong *ngành hóa học vô cơ*.

Trong các hợp chất, số phối trí của nguyên tố nhóm IVA tăng lên từ C đến Pb, ví dụ như trong hợp chất và anion :



$$CF_4 - SiF_6^{2-} - GeF_6^{2-} - SnF_8^{4-} - PbF_8^{4-}$$

số phối trí tăng từ 4 ở C đến 8 ở Sn và Pb và trong dãy anion :



$$CO_3^{2-} - SiO_4^{4-} - GeO_4^{4-} - SnO_6^{8-} - PbO_6^{8-}$$

số phối trí tăng từ 3 ở C đến 6 ở Sn và Pb.

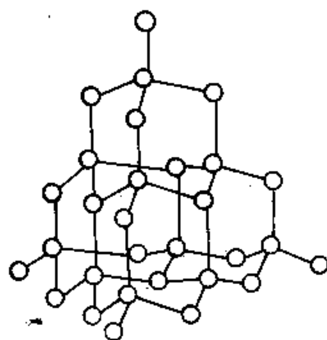
Điều này được giải thích bằng sự tăng số obitan nguyên tử tham gia lai hóa từ kiểu sp^2 và sp^3 đến sp^3d^2 và $sp^3d^2f^2$.

Cacbon

Tính chất lí học. Cacbon thiên nhiên gồm chủ yếu một hỗn hợp của hai đồng vị bền : ^{12}C với tỉ lệ 98,89% và ^{13}C với tỉ lệ 1,11%. Ngoài ra trong cacbon còn có những vết của đồng vị phóng xạ ^{14}C. Đồng vị ^{14}C có trong khí quyển ở dạng khí CO_2 với nồng độ không đổi. Nhờ có chu kì bán hủy khá lớn, 5570 năm, nên ^{14}C ở trong khí CO_2 của khí quyển được phát hiện trong mọi chất có chứa cacbon nằm cân bằng với khí CO_2 của khí quyển. Khi sinh vật chết, nó thôi không đồng hóa những lượng mới của ^{14}C và lượng ^{14}C giảm xuống do sự phân hủy phóng xạ. Như vậy biết nồng độ của ^{14}C trong một vật có nguồn gốc hữu cơ đã tính được khi căn cứ vào độ phóng xạ và biết hằng số nồng độ ^{14}C ở trong khí quyển, người ta có thể xác định được thời điểm mà sinh vật đã chết. Đây là phương pháp cho phép xác định tuổi của sinh vật thời cổ xưa với sai số 5%.

Cũng như các nguyên tố không – kim loại khác, cacbon gồm có một số dạng thù hình khác nhau. Hai dạng tinh thể tồn tại tự do ở trong thiên nhiên là kim cương và than chì có tính chất rất khác nhau vì có kiến trúc khác nhau.

Kim cương. Tinh thể kim cương thuộc hệ lập phương. Trong tinh thể, mỗi nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp^3 liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử cacbon khác bao quanh kiểu hình tứ diện (hình 45). Khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon là 1,545Å. Tinh thể kim cương có mạng lưới nguyên tử điển hình. Toàn bộ tinh thể có kiến trúc rất đều đặn cho nên thực tế tinh thể là một phân tử khổng lồ. Kiến trúc như thế giải thích nhiều tính chất vật lí của kim cương. Kim cương có tỉ khối lớn (3,51) và cứng nhất trong tất cả các chất. Thang độ cứng của Moxơ lấy độ cứng của kim cương bằng 10, của đá tan bằng 1 : 1. Đá tan ; 2. thạch cao ; 3. canxit ; 4. florit ; 5. apatit ; 6. phenspat ; 7. thạch anh ; 8. topazơ ; 9. corundum ; 10. kim cương.

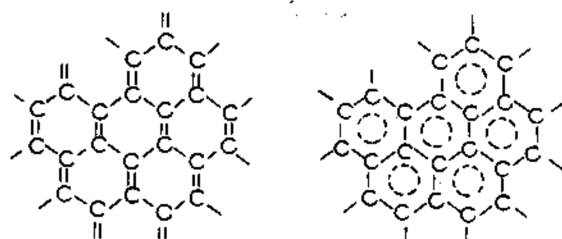


Hình 45 – Kiến trúc tinh thể của kim cương

Tuy nhiên kim cương lại ròn và có thể nghiền trong cối sắt thành bột. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của kim cương chưa xác định được nhưng rất cao. Kim cương không dẫn điện vì tất cả electron hóa trị đều được liên kết bền vững trong liên kết C – C.

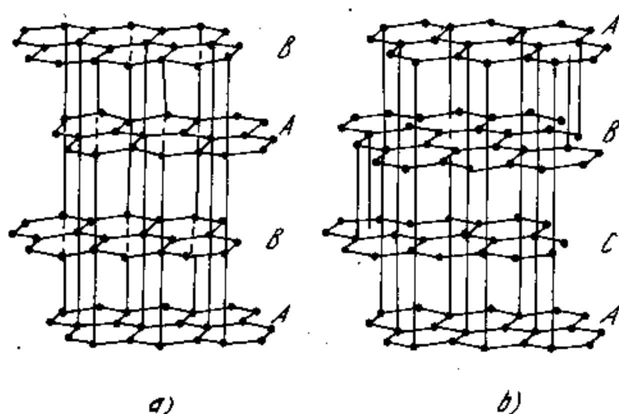
Tinh thể kim cương hoàn toàn trong suốt, không màu, có chỉ số khúc xạ ánh sáng rất lớn nên trông lấp lánh và đẹp. Bởi vậy kim cương sau khi được gia công càng lấp lánh và đẹp hơn nhiều nên được dùng để làm đồ trang sức quý. Khi chứa tạp chất, tinh thể kim cương có màu và đục. Loại kim cương này được dùng làm mũi khoan để khoan thép, khoan mỏ và làm dao cắt kim loại và thủy tinh. Bột kim cương được dùng để đánh bóng hạt kim cương và những vật liệu rất cứng khác.

Than chì. Than chì có kiến trúc lớp, trong đó mỗi nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp^2 liên kết cộng hóa trị với ba nguyên tử cacbon bao quanh cùng nằm trong một lớp tạo thành vòng sáu cạnh ; những vòng này liên kết với nhau thành một lớp vô tận (Hình 46). Sau khi tạo thành liên kết, mỗi nguyên tử cacbon còn có một electron trên obitan nguyên tử 2p không lai hóa sẽ tạo nên liên kết π với một trong ba nguyên tử cacbon bao quanh. Độ dài của liên kết C–C trong các lớp là 1,415Å, như vậy là hơi lớn hơn so với liên kết C–C (1,39Å) trong vòng benzen có độ bội là 1,5, nghĩa là liên kết C–C ở trong than chì có độ bội là ∽1,33. Nhưng khác với benzen, liên kết π trong than chì là không định chỗ trong toàn lớp tinh thể. Do đó khác với kim cương, than chì có màu xám, có ánh kim, dẫn nhiệt và dẫn điện. Trên thực tế, than chì được dùng làm điện cực.



Hình 46 – Cấu tạo của lớp than chì

Tùy theo cách sắp xếp của các lớp đối với nhau, than chì có hai dạng tinh thể : lục phương và mặt thoi. Than chì lục phương thường có ở trong thiên nhiên. Trong tinh thể than chì lục phương (Hình 47a), mỗi nguyên tử cacbon của lớp trên không nằm đúng ở trên nguyên tử cacbon của lớp dưới mà nằm đúng ở trên nguyên tử cacbon thuộc lớp dưới nữa, nghĩa là lớp thứ nhất trùng với lớp thứ ba, lớp thứ năm... và lớp thứ hai trùng với lớp thứ tư, lớp thứ sáu. Trong tinh thể than chì mặt thoi (Hình 47b), nguyên tử cacbon của lớp thứ nhất nằm đúng ở trên nguyên tử cacbon của lớp thứ tư, lớp thứ bảy... khoảng cách giữa các lớp (than chì lục phương và than chì mặt thoi) là 3,35Å, nghĩa là gần bằng tổng bán kính Van đe Van của hai nguyên tử C. Như vậy các lớp trong tinh thể than chì liên kết với nhau bằng lực Van đe Van nên than chì rất mềm và sờ vào thấy trơn. Lấy một cục than chì vạch một đường trên tờ giấy trắng, than chì để lại một vạch đen gồm



Hình 47 – Kiến trúc tinh thể của than chì lục phương (a) và than chì mặt thoi (b)

rất nhiều lớp tinh thể. Bột than chì trộn với đất sét được dùng để làm ruột bút chì đen. Bút chì mềm chứa nhiều đất sét và bút chì cứng chứa ít đất sét. Một mình bột than chì hoặc hỗn hợp của bột than chì và dầu nhờn được dùng để làm chất bôi trơn các ổ bi.

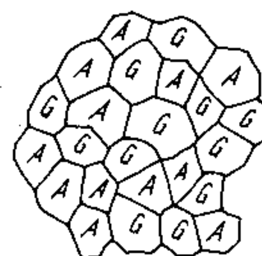
Do có kiến trúc lớp, một số tính chất lí học của than chì phụ thuộc vào phương ở trong tinh thể, ví dụ như độ dẫn điện và độ cứng của than chì theo phương song song với lớp tinh thể đều lớn hơn so với phương vuông góc với lớp.

Giống với kim cương, than chì có nhiệt độ nóng chảy rất cao. Lợi dụng tính chất này người ta dùng than chì để làm chén nung và nồi nấu chảy kim loại. Than chì có tỉ khối là 2,22, bé hơn kim cương cho nên muốn biến than chì thành kim cương, cần có áp suất rất cao. Tuy vậy than chì bền hơn kim cương, nhiệt chuyển của kim cương sang than chì là $-1,828 kJ/mol$ ở nhiệt độ và áp suất thường. Quá trình chuyển kim cương sang than chì xảy ra rất chậm ở nhiệt độ thường cho nên kim cương có thể tồn tại lâu dài ở điều kiện thường. Khi đun nóng ở $\backsim$ 1500^oC, trong điều kiện không có không khí, kim cương biến thành than chì.

Ngoài kim cương và than chì ra, ngày nay người ta đã tổng hợp được một dạng tinh thể nữa của cacbon gọi là *cacbin*. Đó là chất bột màu đen chứa đến 99% cacbon, tinh thể thuộc hệ lục phương và có kiến trúc mạch thẳng $(=C=C=)_n$, trong đó mỗi nguyên tử C tạo nên hai liên kết σ và hai liên kết π. Độ dài của liên kết C – C ở trong mạch là $1,284 Å$ và giữa các mạch là $2,95 Å$. Cacbin là chất bán dẫn. Khi đun nóng đến 2300^oC, cacbin biến thành than chì.

Cần chú ý rằng dạng thù hình của cacbon với liên kết C – C càng bền khi được đốt cháy trong khí oxi sẽ phát ra càng ít nhiệt vì phải tiêu thụ một lượng nhiệt để làm đứt liên kết C – C. Ví dụ khi được đốt cháy trong khí oxi lượng nhiệt phát ra của kim cương, than chì và cacbin là 395,4 ; 393,5 và 355,6 kJ/mol tương ứng. Cacbon vô định hình, một dạng thù hình khác của cacbon sắp được đề cập đến dưới đây, có liên kết C – C kém bền nhất khi được đốt cháy sẽ phát nhiệt nhiều nhất.

Những năm gần đây khi than hóa một số chất hữu cơ như xenlulozơ, nhựa tổng hợp, người ta thu được một dạng bền chắc và không thấm khí của cacbon gọi là *cacbon thủy tinh*. Nó dẫn điện, chịu được nhiệt độ đến 4000^oC và chịu được sự thay đổi đột ngột nhiệt độ. Bởi vậy cacbon thủy tinh được dùng làm vật liệu chế tạo trong những ngành kĩ thuật khác nhau, ví dụ như làm vỏ của pin nhiên liệu trong lò phản ứng hạt nhân. Người ta cho rằng cacbon thủy tinh có kiến trúc vừa của kim cương vừa của than chì (Hình 48).



A Kim cương
G Than chì
Hình 48 – Kiến trúc của cacbon thủy tinh

Trong những năm 90 này rộ lên rất nhiều công trình nghiên cứu về *fuleren*. Fuleren là tên gọi chung những loại phân tử cacbon được tạo nên bởi cùng một số nguyên tử C liên kết với nhau thành một khung rỗng và kín. Tên gọi này được lấy từ tên của kiến trúc sư người Mĩ là Fule (R. Buckminster Fuller), người đề ra vòm đo rỗng vào năm 1947.

Năm 1984 lần đầu tiên người ta phát hiện được fuleren ở trong hơi của than chì. Những phân tử fuleren đó có từ 40 đến 100 nguyên tử C. Fuleren đơn giản và bền nhất là C_{60} được phát hiện vào năm 1985 khi chiếu tia laze vào than chì. Phân tử C_{60} là một khung rỗng có dạng giống quả bóng tròn trong đó những nguyên tử C đều chiếm

vị trí như nhau. Đến năm 1990 người ta chế được những lượng có thể sử dụng của C_{60} và C_{70}. Phân tử C_{70} là một khung rỗng có dạng giống quả bóng bầu dục. Năm 1991 nhà khoa học Nhật Bản là Sumio Ijima thông báo đã chế được một fuleren có kiến trúc mới dạng ống và có kích thước vài nanomet. Người ta cũng đã nghiên cứu tiếp tục đặc tính của fuleren. Với kích thước rất bé fuleren sẽ là vật liệu tốt để làm giá đỡ cho những chất xúc tác là kim loại. Các nhà khoa học Mĩ phát hiện khi có dấu vết của kali, C_{60} trở thành chất siêu dẫn ở 18K. Năm 1992 các nhà khoa học Pháp thông báo khả năng dùng áp suất cao để nén C_{60} thành kim cương ở nhiệt độ thường. Thành tựu này mở ra một phương pháp mới để điều chế kim cương nhân tạo trong tương lai.

Cacbon vô định hình. Nhiều dạng "vô định hình" của cacbon như than gỗ, than muội, than cốc v.v... thực tế là những dạng vi tinh thể của than chì. Trong một vài loại than muội, những vi tinh thể đó bé đến mức chỉ gồm có vài ô cơ bản của kiến trúc tinh thể than chì. Tính chất lí học của các dạng than trên đây phụ thuộc chủ yếu vào kiến trúc và diện tích bề mặt của chúng. Than ở dạng bột mịn có bề mặt rất phát triển, có khi đến $1000m^2$ trên 1 gam, nên có khả năng hấp phụ rất lớn những phân tử khí, những phân tử chất tan từ dung dịch.

Than vừa mới điều chế chưa hấp phụ các chất còn có khả năng hấp phụ rất cao được gọi là *than hoạt tính.* Trong than hoạt tính, ngoài những vòng sáu cạnh của các nguyên tử C giống như than chì, một phần bề mặt xác định bởi những vòng đó còn có những nhóm CO và OH là sản phẩm tạo nên trong quá trình oxi hóa để điều chế than hoạt tính. Nhờ vậy hoạt tính của than càng tăng lên. Trong thực tế than hoạt tính được dùng để trừ chất độc (trong mặt nạ phòng độc), để loại chất bẩn trong lọc đường và lọc dầu thực vật, làm chất xúc tác cho những phản ứng giữa các khí.

Người ta thường xác định mức độ tinh khiết của những dạng than theo lượng tro còn lại sau khi đốt cháy than.

Than gỗ là vật liệu xốp, nhẹ (tỉ khối là ∽ 1,5), có màu đen và còn giữ nguyên cấu tạo của gỗ. Hàm lượng tro của than gỗ là vào khoảng 1%. Than gỗ loại không có tro chứa 94%C, 0,7%H và phần còn lại là O và N.

Than muội là bột mịn có màu đen và nhẹ. Nó không phải là cacbon tinh khiết mà còn chứa những chất bay hơi do than hấp phụ hoặc liên kết hóa học với than. Than muội được dùng để làm mực in, giấy than, mực tàu và chủ yếu (đến 90%) làm chất độn cho cao su chế lốp ô tô. Than muội ngoài việc tạo màu đen cho cao su còn làm cho cao su bền hơn nên kéo dài thời gian sử dụng.

Than cốc là khối rắn, màu đen xám, cứng và nặng hơn than gỗ (tỉ khối bằng 2). Than cốc loại không có tro chứa 95%C, 1%H, 3%O và 0,5 – 1%N.

Tất cả các dạng "vô định hình" của cacbon, ở nhiệt độ cao, đều chuyển thành than chì. Tính chất lí học chung của những dạng thù hình của cacbon là không có mùi và vị, rất khó nóng chảy, khó bay hơi, không tan trong các dung môi thông thường nhưng tan nhiều trong kim loại nóng chảy như sắt, coban, niken, kim loại họ platin và kết tinh ở dạng than chì khi để nguội các dung dịch rắn ấy.

Tính chất hóa học. Ở nhiệt độ thường, cacbon rất trơ về mặt hóa học nhưng ở nhiệt độ cao, trở nên hoạt động. Nó có thể tương tác ở nhiệt độ cao với nhiều nguyên tố không–kim loại và kim loại. Cacbon vô định hình rất hoạt động hơn cacbon dạng tinh thể và trong dạng tinh thể, than chì hoạt động hơn kim cương. Ví dụ như cacbon vô định hình cháy mãnh liệt khi được đốt trong không khí, còn than chì và nhất là kim cương chỉ cháy trong oxi tinh khiết ở nhiệt độ khá cao (700 – 800°C).

Khi cháy trong không khí, cacbon tác dụng với oxi theo phản ứng :



$$C + O_2 = CO_2 , \qquad \Delta H^o = -393\ kJ$$

Phản ứng này phát ra nhiều nhiệt cho nên đã từ lâu, than được dùng làm nhiên liệu. Ngoài khí CO_2, trong sản phẩm của phản ứng luôn luôn có một lượng ít khí CO và lượng khí này càng tăng lên ở nhiệt độ càng cao. Sở dĩ như vậy là vì ở nhiệt độ cao, cacbon đã khử khí cacbonic theo phản ứng thuận nghịch :



$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO, \qquad \Delta H^o = +172{,}4\ kJ$$

Phản ứng này thu nhiệt, nhiệt độ tăng làm cho cân bằng của phản ứng chuyển dịch sang bên phải cho nên ở nhiệt độ càng cao, tỉ lệ của CO trong hỗn hợp sản phẩm càng cao. Thực tế ở nhiệt độ dưới 500^oC, sản phẩm của phản ứng đốt cháy cacbon hầu như chỉ là CO_2 và ở nhiệt độ trên 900^oC, chỉ là CO.

Vì lí do như trên người ta coi rằng trong phản ứng cháy của cacbon ở trong không khí còn có phản ứng phụ :



$$2C + O_2 = 2CO , \qquad \Delta H^o = -221 kJ$$

Hơi lưu huỳnh tương tác với than đốt nóng tạo nên cacbon đisunfua :



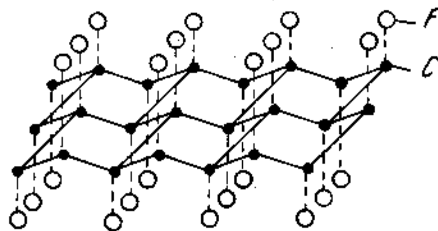
$$C + 2S = CS_2, \qquad \Delta H^o = +108{,}8 kJ.$$

Cacbon tương tác với nhiều kim loại tạo thành cacbua kim loại.

Đối với các hợp chất, cacbon thể hiện tính khử. Ở nhiệt độ cao, cacbon khử được những hợp chất như nước, clorat, nitrat, axit nitric, axit sunfuric tạo nên khí cacbonic. Đặc biệt nó khử được nhiều oxit kim loại giải phóng kim loại tự do nên trong luyện kim người ta sử dụng phản ứng đó để điều chế một số kim loại. Trên thực tế, người ta dùng than cốc trong việc điều chế các kim loại nặng. Trường hợp cần có than với độ tinh khiết cao, ví dụ như trong việc tinh chế đồng, người ta dùng than gỗ để làm chất khử.

Đặc biệt kiến trúc lớp và xốp của than chì cho phép nhiều phân tử đi vào khoảng không gian giữa các lớp tinh thể tạo nên với than chì những *hợp chất kiểu xâm nhập*.

Ví dụ như khi tương tác với khí flo ở 450^oC, than chì tạo nên một sản phẩm màu trắng gọi là *florua than chì* với tỉ lệ 1 : 0,99. Trong trường hợp lí tưởng, hợp chất đó có công thức $(CF)_n$, trong đó mỗi nguyên tử C tạo nên một liên kết C – F và ba liên kết C – C. Ở đây nguyên tử C đã chuyển từ trạng thái lai hóa sp^2 sang sp^3. Bởi vậy các liên kết C – C trong tinh thể $(CF)_n$ không còn nằm trong mặt phẳng (hình 49) như trong lớp tinh thể than chì .



Hình 49 – Kiến trúc của lớp tinh thể $(CF)_n$

Độ dài của liên kết C – C là 1,54Å, nghĩa là trong lớp không còn có liên kết π không định chỗ nữa cho nên florua than chì là chất cách điện. Khoảng cách giữa các lớp trong $(CF)_n$ tăng lên đến 6,9 – 8,2Å. Florua than chì không tan trong các dung môi thông thường. Khi đun nóng trên 500^oC, nó phân hủy mãnh liệt (có thể gây nổ) tạo thành các florua dễ bay hơi của cacbon như CF_4, C_2F_6 và than muội. Florua than chì rất bền về mặt hóa học, nó không tương tác với axit và kiềm.

Khi tương tác lâu với những chất oxi hóa mạnh, chẳng hạn như với kali clorat trong hỗn hợp axit nitric và axit sunfuric đặc, than chì tạo nên *oxit than chì*. Sau khi

rửa với nước, thu được sản phẩm màu hung hay vàng có thành phần gần với công thức $C_{11}O_4$. Giống như florua than chì, hợp chất này vẫn giữ được kiến trúc lớp của than chì nhưng lớp ở đây không phải là lớp phẳng. Khoảng cách giữa các lớp tăng lên đến 5 – 7Å. Nó cũng là chất cách điện. Khi đun nóng, nó phân hủy nổ giải phóng CO và CO_2. Oxit than chì có tính oxi hóa.

Khi được đốt nóng trong các kim loại K, Rb và Cs nóng chảy hay ở trong hơi của chúng, than chì cũng tạo nên những *hợp chất xâm nhập* có công thức chung là MC_8. Đây là những hợp chất màu đỏ đồng rất hoạt động. Chúng tự bốc cháy trong không khí và gây nổ khi tiếp xúc với nước.

Trạng thái thiên nhiên. Trong thiên nhiên, cacbon không phải là nguyên tố phổ biến nhất, chỉ chiếm 0,14% tổng số nguyên tử, nhưng có vai trò đặc biệt lớn lao vì hợp chất cacbon là cơ sở của mọi sinh vật. Hình thái tồn tại của cacbon ở trong thiên nhiên cũng rất là phong phú. Lượng rất lớn cacbon nằm trong hai khoáng vật là canxit ($CaCO_3$) và đolomit ($CaCO_3$, $MgCO_3$). Than mỏ và dầu mỏ cũng là khoáng vật của cacbon nhưng hiếm có hơn so với canxit và đolomit. Khí cacbonic là hợp chất của cacbon có trong không khí của khí quyển từ 0,03 đến 0,04% và có trong nước với lượng nhiều gấp bội. Cacbon còn có trong hợp chất hữu cơ của mô sinh vật. Chính than mỏ và dầu mỏ là sản phẩm phân hủy của những hợp chất hữu cơ đó ở trong điều kiện thiếu không khí.

Than mỏ. Than mỏ được tạo nên do cây cối bị vùi lấp ở dưới đất qua các thời đại địa chất dài đến hàng triệu năm. Quá trình hóa than xẩy ra trước hết nhờ tác dụng của một số vi sinh vật ở trong điều kiện thiếu không khí và sau nhờ những phản ứng hóa học xẩy ra ở nhiệt độ và áp suất cao trong vỏ Trái Đất. Kết quả là những nguyên tố H, O, N và S liên kết với C trong hợp chất hữu cơ của mô thực vật được dần dần tách ra để lại phần có giàu cacbon gọi là *than mỏ*. Than mỏ hay còn gọi là *than đá* gồm có nhiều loại.

Than antraxit là loại than già nhất về mặt địa chất, trong đó những nguyên tố liên kết với cacbon đã được tách ra hoàn toàn nhất. Nó chứa trên 90% cacbon và có màu từ đen đến xám. Khi cháy antraxit cho nhiều nhiệt nên được dùng làm nhiên liệu.

Nước ta có giàu than antraxit. Bể than Đông Bắc nước ta là một bể than lớn, kéo dài 200*km* từ đảo Cái Bàu qua Cẩm Phả, Hòn Gai đến Uông Bí, Đông Triều (Quảng Ninh), Phả Lại, Bắc Giang lên tận Quán Triều, Cổ Lũng, Làng Cẩm và Phấn Mễ (Thái Nguyên). Bể than này chịu ảnh hưởng mạnh mẽ của động đất và núi lửa thuộc vành đai Thái Bình Dương nên bị biến hóa mạnh và thành antraxit. Những mỏ than antraxit lớn nhất nằm trong tỉnh Quảng Ninh là mỏ Hà Lầm, Hà Tu, Uông Bí, Vàng Danh, Mạo Khê v.v... Ngoài ra còn có một số mỏ than nhỏ hơn ở các tỉnh khác như mỏ Yên Duyệt (Thanh Hóa), mỏ Khe Bố (Nghệ An), mỏ Nông Sơn (Quảng Nam – Đà Nẵng).

Than đá (với nghĩa hẹp) trẻ hơn antraxit. Nó chứa từ 75 đến 90% cacbon. Người ta chia than đá ra làm một số loại ; than béo hay than mỡ, than gầy, than dính... Than đá cũng có màu đen nhưng khác với antraxit ở chỗ trông có vẻ béo, giống nhựa và khi cháy cho nhiều khói và cho ít nhiệt hơn antraxit. Khi được nhiệt phân, than đá tách ra một số chất bay hơi và để lại than cốc. Những chất bay hơi này là nguyên liệu để tổng hợp nên nhiều hợp chất hữu cơ.

Những mỏ than Núi Hồng và Làng Cẩm (Thái Nguyên) chứa phần lớn là than mỡ.

Than nâu là loại than trẻ hơn nhiều. Nó chứa từ 65 đến 70% cacbon. Nó có màu nâu và mềm hơn than đá và than antraxit. Nếu độ cứng của antraxit là vào khoảng

2 – 2,5 thì độ cứng của than nâu là 1,1 – 1,4. Nhìn vào than nâu, người ta còn thấy rõ cấu tạo của gỗ.

Than bùn trẻ nhất trong các loại than mỏ. Nó chứa từ 55 đến 60% cacbon. Nó là một vật liệu màu hung, xốp và chứa một lượng lớn nước. Thành phần nguyên tố của than bùn rất gần với thành phần nguyên tố của gỗ.

Gần đây người ta tìm thấy nhiều điểm than bùn ở nước ta : Sơn La, Vĩnh Phú, Hà Nội, Thanh Hóa, Quảng Nam – Đà Nẵng, U Minh (Nam Bộ). Vùng mỏ ở U Minh có diện tích 150.000*ha* với bề dày từ 1,5 đến 4*m*.

Dưới đây là thành phần và khả năng tỏa nhiệt (tính trên 1*kg*) của các loại than mỏ và gỗ (Bảng 19)

Bảng 19

So sánh các loại than mỏ và gỗ

Vật liệu	Hàm lượng%		Thành phần nguyên tố %			Năng suất tỏa nhiệt (*kJ/kg*)
	Nước	Tro	C	H	O	
Gỗ	30–50	0,5	50	6	44	1 6000
Than bùn	75–80	0,5	55–60	6	35–40	21–25.000
Than nâu	30–60	3–8	65–70	5,5–6	20–25	25–29.000
Than đá	2–4	2–20	75–90	4–5,5	4–15	29–33.000
Antraxit	2	2	94	2–3	2–3	33–37.000

Dầu mỏ. Dầu mỏ là sản phẩm phân hủy trong điều kiện thiếu không khí của các hợp chất hữu cơ chủ yếu là có nguồn gốc động vật. Nó là chất lỏng có màu từ nâu đến đen và thường có tỉ khối vào khoảng 0,75 – 0,95. Về thành phần nguyên tố, dầu mỏ có 83 – 87%*C*, 11 – 14%H và một lượng N, O, S (đôi khi có cả P). Thành phần đó cho thấy dầu mỏ là hỗn hợp của các hiđrocacbua mạch thẳng và mạch vòng.

Dầu thô sau khi đã được khai thác được xử lí bằng những quá trình kĩ thuật phức tạp :

Chưng cất phân đoạn dầu thô ở áp suất thường và ở trong chân không người ta thu được những sản phẩm chính như etxăng, dầu hỏa, dầu bôi trơn, vazơlin, parafin, nhựa đường v.v... Những quá trình làm biến đổi lí học đó được gọi chung là *quá trình lọc dầu*

Chế hóa những sản phẩm dầu mỏ đó bằng những phương pháp crackinh nhiệt, crackinh xúc tác, rifominh, cốc hóa người ta thu được những hóa chất hữu cơ cơ bản dùng làm những nguyên liệu chủ chốt cho các ngành công nghiệp hóa học. Những quá trình này làm thay đổi bản chất của những phân tử hiđrocacbua của dầu thô được gọi chung là *quá trình hóa dầu.*

Những nước khai thác nhiều dầu mỏ trên thế giới là Liên Xô (cũ), Mĩ, Arập Xê-út, Vênêzuêla, Côoet, Iran, Irăc, Canada, Inđônêxia, Angiêri, Mêxicô, Rumani.

Nước ta có một tiềm lực dầu mỏ khá lớn ở thềm lục địa miền Nam. Mấy năm gần đây nhất đã bắt đầu khai thác ba mỏ dầu lớn : Bạch Hổ, Đại Hùng và Rồng. Hiện nay dầu mỏ là một trong những nguồn thu nhập lớn nhất của nước ta. Một thời gian không xa nữa, công nghiệp lọc dầu và hóa dầu chắc chắn sẽ phát triển ở nước ta.

Ngoài những dạng tồn tại trên đây, cacbon tự do, như đã biết, có trong thiên nhiên dưới dạng kim cương và than chì.

Tinh thể kim cương thường gặp trong sa khoáng ở các nước Ấn Độ, Liên Xô (cũ) Brazin, Mêxicô, Côngô Nam Phi và Australia. Những mỏ kim cương có giá trị công nghiệp trung bình chỉ có khoảng 0,5*g* kim cương trên một tấn đất đá. Tinh thể kim cương lớn nhất trên thế giới đã khai thác được trước đây ở Nam Phi cân nặng 621,2*g*, tinh thể kim cương khai thác được gần đây ở Australia cân nặng 396,5*g*.

Than chì tạo nên những mỏ lớn hàng triệu tấn. Mỏ than chì lớn có ở nhiều nước như Xâylan, Mađagatca. Tântâylan, Liên Xô cũ, Mĩ, Triều Tiên...

Nước ta có một số mỏ than chì nhỏ như mỏ Nậm Ti và mỏ Phố Lu ở Lao Cai, mỏ Cổ Phúc và mỏ Minh Quang ở Yên Bái, trong đó mỏ Nậm Ti là lớn nhất.

Phương pháp điều chế các dạng thù hình của cacbon. Trước kia kim cương được khai thác bằng cách rửa đất đá có chứa kim cương rồi dùng tay nhặt tinh thể kim cương. Ngày nay người ta đập vụn đất đá có chứa kim cương, rửa trong máy li tâm rồi lấy phần nặng còn lại ở trong máy cho đi qua máy sàng rung được tra dầu. Máy sàng giữ lại những hạt kim cương không bị thấm nước mà được thấm dầu.

Để thỏa mãn nhu cầu về kim cương cho kĩ thuật, gần đây người ta điều chế nhân tạo kim cương trên quy mô công nghiệp bằng cách nung nóng than chì ở nhiệt độ khoảng 1800 – 3800°*C* và dưới áp suất 60.000 – 120.000 *atm* khi có các kim loại chuyển tiếp như sắt, niken, crom... làm chất xúc tác.

Kim cương nhân tạo, về phẩm chất kĩ thuật, không những đạt mà có khi còn vượt kim cương thiên nhiên. Tuy nhiên kim cương nhân tạo có tinh thể nhỏ bé và màu không đẹp nên không thể dùng làm đồ trang sức được.

Than chì cũng có thể điều chế nhân tạo bằng cách kết tinh cacbon "vô định hình" ở nhiệt độ cao. Thực tế người ta thường nung nóng than antraxit hay than cốc ở nhiệt độ 2500 – 3000°*C* trong lò điện đặc biệt. Than chì nhân tạo có phẩm chất không kém than chì thiên nhiên.

Loại than chì dùng trong lò phản ứng hạt nhân đòi hỏi có độ tinh khiết rất cao. Nó được điều chế bằng cách nung hỗn hợp nhựa than đá và cốc dầu mỏ lúc đầu ở 1500°*C* sau đến 2750°*C* rồi để nguội dần sản phẩm thu được.

Gần đây người ta đã chế được than chì ở dạng sợi mềm để dệt quần áo bảo hộ lao động, làm những thiết bị đốt nóng và làm pin nhiệt điện.

Than gỗ được tạo nên khi đốt cháy gỗ ở trong điều kiện thiếu không khí.

Than muội được tạo nên khi nhiệt phân một số hợp chất hữu cơ dễ bay hơi ở trong pha khí. Than muội còn được tạo nên khi đốt cháy không hoàn toàn nhựa hắc ín, naphtalen và một số sản phẩm khác của dầu mỏ. Than muội loại tốt nhất được chế từ khí metan. Chĩa ngọn lửa của khí metan vào những tấm kim loại được làm lạnh thường xuyên bằng nước, than muội sẽ bám lên tấm kim loại.

Than cốc được chế bằng cách nung than đá ở 1000 – 1200°*C* trong điều kiện thiếu không khí. Trong quá trình nung, than đá tách ra những hợp chất dễ bay hơi và để lại những khối rắn dính kết với nhau gọi là than cốc. Trung bình một tấn than đá cho khoảng 600 – 700*kg* than cốc, 20*kg* nhựa than đá, 6 – 7 *kg* benzen thô, 2*kg* khí amoniac và 93*kg* khí lò cốc. Trong khí lò cốc có H_2, CH_4 và CO. Chưng cất nhựa than đá người ta thu được benzen, toluen, naphtalen, phenol và hắc ín.

Ở tại khu liên hợp gang thép Thái Nguyên có một phân xưởng luyện cốc riêng để phục vụ cho lò cao.

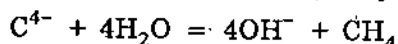
Cacbua kim loại

Cacbua kim loại là hợp chất của cacbon với kim loại. Nó được tạo nên khi hai nguyên tố tương tác trực tiếp với nhau ở nhiệt độ trên 2000^oC hoặc khi than tác dụng với oxit kim loại hay kim loại tác dụng với hiđrocacbua ở nhiệt độ cao.

Nếu cacbua của một số nguyên tố không kim loại như B, Si... là cacbua cộng hóa trị thì cacbua kim loại là cacbua ion hoặc cacbua xâm nhập.

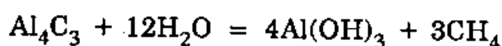
Cacbua ion được tạo nên chủ yếu bởi kim loại thuộc các nhóm IA, IIA và IIIA. Những cacbua này, trong mức độ rõ rệt, là hợp chất ion nên gọi là *cacbua ion*. Tinh thể của chúng không có màu, trong suốt và không dẫn điện ở nhiệt độ thường. Cacbua ion bị phân hủy dễ dàng bởi nước và axit loãng. Đây là điểm căn bản để phân biệt cacbua ion điển hình với cacbua xâm nhập điển hình. Dựa vào sản phẩm được tạo nên khi phân hủy người ta phân chia cacbua ion ra làm các nhóm sau đây :

Nhóm cacbua tạo nên metan khi bị thủy phân. Nhóm này bao gồm Be_2C và Al_4C_3. Những cacbua này ở dạng tinh thể và khó nóng chảy. Trong tinh thể có cation kim loại và anion C^{4-}. Khi tương tác với nước, anion C^{4-} bị thủy phân giải phóng metan :



$$C^{4-} + 4H_2O = 4OH^- + CH_4$$

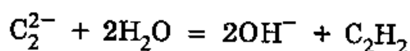
Ví dụ :



$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

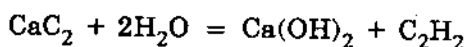
Bởi vậy nhóm cacbua này được gọi là *metanit*. Kiến trúc tinh thể của Be_2C là tương đối đơn giản, kiến trúc kiểu florit ngược ; trong đó nguyên tử Be thay F trong CaF_2 và nguyên tử C thay Ca. Kiến trúc của Al_4C_3 khá phức tạp vì trong đó người ta tìm thấy có những nguyên tử cacbon riêng rẽ.

Nhóm cacbua tạo nên axetilen khi bị thủy phân. Nhóm này gồm những cacbua có công thức chung là M_2C_2 (trong đó M là kim loại kiềm, Cu, Ag và Au, chúng đều dễ phân hủy nổ), MC_2 (trong đó M là kim loại kiềm thổ, Zn và Cd) và $M_2(C_2)_3$ (trong đó M là Al và Fe). Trong tinh thể của những cacbua nhóm này có ion C_2^{2-} với khoảng cách C – C là 1,19 – 1,24Å. Khi tương tác với nước, ion C_2^{2-} bị thủy phân giải phóng axetilen :



$$C_2^{2-} + 2H_2O = 2OH^- + C_2H_2$$

Ví dụ :



$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Bởi vậy nhóm cacbua này được gọi là *axetilenit*. Những cacbua Cu_2C_2 và Ag_2C_2 tuy không bị thủy phân nhưng tương tác với axit clohiđric giải phóng axetilen. Chính chúng được kết tủa khi cho khí axetilen sục vào dung dịch muối của kim loại tương ứng trong amoniac. Hai cacbua này không bền, dễ nổ khi đun nóng hoặc khi va chạm.

Tất cả các cacbua nhóm axetilenit đều có mạng lưới tinh thể kiểu NaCl, đại đa số có kiến trúc giống CaC_2.

Nhóm cacbua tạo nên axetilen và hiđrocacbua khác khi bị thủy phân. Nhóm này bao gồm các cacbua : YC_2, LaC_2, TbC_2, YbC_2, LuC_2, Ce_2C_3, Pr_2C_3 và Tb_2C_3. Trong những cacbua có công thức MC_2 đó, người ta tìm thấy kim loại M chủ yếu ở trạng thái hóa trị ba và khoảng cách C – C là 1,28 – 1,34Å. Như vậy ở đây nguyên tử kim loại không những chỉ mất hai electron cho ion C_2^{2-} mà còn chuyển một eletron thứ ba cho obitan

phân tử phản liên kết của ion C_2^{2-} làm cho khoảng cách C – C bị kéo dài hơn (so với 1,19 trong CaC_2). Trong các hợp chất M_2C_3, kim loại cũng ở trạng thái hóa trị ba, độ dài của liên kết C – C là 1,24 – 1,28Å và ngoài ra còn có tương tác trực tiếp giữa các nguyên tử kim loại. Những cacbua này không thể coi một cách giản đơn là có chứa ion C_2^{2-} và nguyên tử kim loại với số oxi hóa bình thường. Khi bị thủy phân chúng chỉ cho 50 – 70% C_2H_2 cùng với C_2H_4, CH_4 và H_2 có lẽ theo phản ứng :

$$2C_2^{3-} + 6H_2O = 6OH^- + C_2H_2 + C_2H_4$$

Ví dụ :

$$2LaC_2 + 6H_2O = 2La(OH)_3 + C_2H_2 + C_2H_4$$

và những phản ứng khác nữa.

Cacbua xâm nhập được tạo nên chủ yếu bởi các kim loại chuyển tiếp. Những cacbua xâm nhập điển hình có công thức chung là MC (trong đó M là Ti, Zr, Hf, V, Nb và Ta) và M_2C (trong đó M là Mo và W). Trong tinh thể của những cacbua xâm nhập điển hình đó, những nguyên tử C xâm nhập vào lỗ trống bát diện của mạng lưới kim loại đã không làm biến đổi căn bản kiến trúc electron tự do và những đặc tính khác của kim loại tinh khiết mà còn làm bền thêm mạng lưới tinh thể của kim loại.

Do có kiến trúc như vậy, cacbua xâm nhập có những đặc điểm như có ánh kim, dẫn điện, rất cứng và rất khó nóng chảy. Độ cứng của cacbua xâm nhập thường vào khoảng 9 – 10, nhiệt độ nóng chảy của chúng (3000 – 4000°C) cao hơn cả những kim loại khó nóng chảy như Be, W và hơn cả cacbon nữa. Các cacbua xâm nhập điển hình còn rất bền về mặt hóa học, chẳng hạn như chúng không tác dụng với cường thủy mà chỉ bị phân hủy khi đun nóng với hỗn hợp axit HF và HNO_3.

Ví dụ :

$$3WC + 9HNO_3 + 18HF = 3HWF_6 + 3CO_2 + 9NO + 12H_2O.$$

Những kim loại chuyển tiếp có bán kính nguyên tử hơi bé hơn 1,3Å như Cr, Mn, Fe, Co và Ni không có khả năng giữ nguyên kiến trúc của mạng lưới kim loại khi những nguyên tử C xâm nhập vào lỗ trống của mạng lưới cho nên không tạo nên cacbua xâm nhập điển hình. Trong những trường hợp này, mạng lưới kim loại bị sai lệch đi rõ rệt và những nguyên tử C liên kết với nhau tạo thành mạch –C–C–. Có thể coi một cách gần đúng rằng kiến trúc của cacbua này bao gồm những mạch cacbon xuyên qua mạng lưới rất sai lệch của kim loại. Do có kiến trúc như vậy, những cacbua Cr_2C_3 và M_3C (trong đó M là Mn, Fe, Co và Ni), về mặt hóa học, kém bền hơn các cacbua xâm nhập điển hình. Chúng bị nước và axit loãng phân hủy tương đối dễ dàng giải phóng hiđro và hiđro cacbon (hay cacbon trong trường hợp Fe_3C).

Ví dụ :

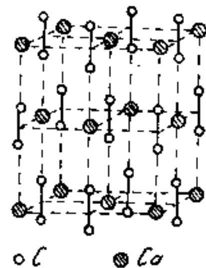
$$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2.$$

Như vậy những cacbua của Cr, Mn, Fe, Co và Ni có tính chất của hợp chất trung gian giữa cacbua ion và cacbua xâm nhập.

Trong các cacbua kim loại, quan trọng nhất đối với thực tế là canxi cacbua.

Canxi cacbua (CaC_2). Canxi cacbua tinh khiết là chất ở dạng tinh thể không màu thuộc hệ lập phương. Hình 50 trình bày kiến trúc tinh thể của CaC_2, trong đó những

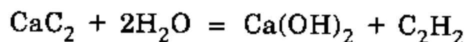
ion Ca^{2+} và ion C_2^{2-} chiếm cùng những vị trí của những ion Na^+ và ion Cl^- trong tinh thể NaCl.



Hình 50 – Kiến trúc tinh thể của CaC_2

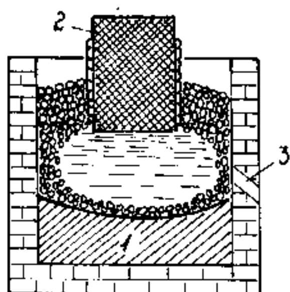
Canxi cacbua có tỉ khối là 2,22 và nóng chảy ở 2300°*C*. Canxi cacbua kĩ thuật là khối màu xám vì còn lẫn cacbon tự do, thường được gọi là *đất đèn.*

Canxi cacbua tương tác mãnh liệt với nước giải phóng axetilen :



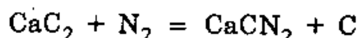
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Khí axetilen thu được có mùi khó chịu vì chứa những tạp chất như NH_3, PH_3, H_2S v.v...



Hình 51 – Sơ đồ của lò điện điều chế CaC_2
1 – lớp than chì ; 2 – điện cực than ; 3 – lỗ tháo CaC_2

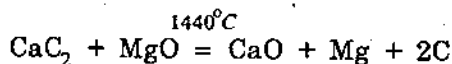
Khi đun nóng, canxi cacbua có thể tương tác với hiđro, nitơ, lưu huỳnh, photpho. Ví dụ như ở nhiệt độ cao, nó tác dụng với nitơ tạo thành canxi xianamit :



$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Khi đun nóng, nó có thể khử được oxit và clorua của các kim loại :

Ví dụ :



$$CaC_2 + MgO \overset{1440^\circ C}{=} CaO + Mg + 2C$$

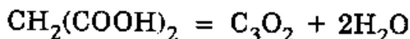
Canxi cacbua tinh khiết được tổng hợp từ nguyên tố ở nhiệt độ 900 – 1000°*C* trong khí quyển agon.

Canxi cacbua kĩ thuật được sản xuất trong công nghiệp bằng cách nung hỗn hợp vôi và than cốc hay than gỗ ở nhiệt độ 2500°*C* trong lò điện với những điện cực rất lớn làm bằng than (Hình 51)

Cacbon oxit (CO)

Người ta đã biết được những oxit của cacbon là CO, CO_2, C_3O_2, C_5O_2 và $C_{12}O_9$. Hai oxit đầu có tầm quan trọng lớn đối với thực tế sẽ được xét kĩ trong chương này. Còn ba oxit sau sẽ không được xét đến cho nên ở đây chỉ giới thiệu sơ vài đặc điểm.

Oxit C_3O_2 là anhiđrit của *axit malonic* $CH_2(COOH)_2$:



$$CH_2(COOH)_2 = C_3O_2 + 2H_2O$$

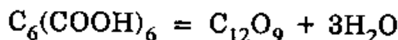
Phân tử C_3O_2 có cấu tạo :



$$O = C = C = C = O$$

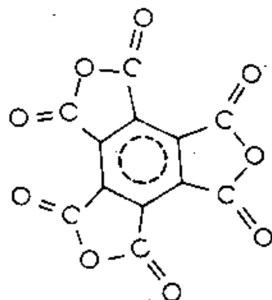
Sự tồn tại của C_5O_2 còn được bàn cãi. Về mặt lí thuyết, người ta khẳng định rằng oxit đó có thể có.

Oxit $C_{12}O_9$ là anhiđrit của *axit melitic* ($C_6(COOH)_6$) :

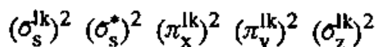


$$C_6(COOH)_6 = C_{12}O_9 + 3H_2O$$

Phân tử $C_{12}O_9$ có cấu tạo :



Phân tử *cacbon oxit* (CO) có cấu hình electron :



$$(\sigma_s^{lk})^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x^{lk})^2 (\pi_y^{lk})^2 (\sigma_z^{lk})^2$$

hay cấu tạo : $:C \equiv O:$

Bởi vậy liên kết C – O có năng lượng rất lớn, 1070 *kJ/mol*, lớn nhất trong tất cả các liên kết, độ dài bé 1,12Å và momen lưỡng cực của phân tử là không đáng kể, μ =0,118*D*.

Cacbon oxit có khối lượng phân tử, tổng số electron và cấu tạo phân tử giống với nitơ nên có một số tính chất lí hóa giống với nitơ.

Giống nitơ, cacbon oxit là khí không màu, không mùi, khó hóa lỏng (nđs. là $-191,5^oC$), khó hóa rắn (nđnc. là -204^oC) và ít tan trong nước. Nó rất bền với nhiệt, ở 6000^oC chưa phân hủy.

Giống nitơ, cacbon oxit kém hoạt động ở nhiệt độ thường nhưng khác nitơ, ở nhiệt độ cao khả năng khử tăng lên mạnh có lẽ do sự biến đổi kiến trúc electron bền của phân tử.

Ở khoảng 700^oC, cacbon oxit cháy trong không khí cho ngọn lửa màu lam và phát nhiệt nhiều nên hỗn hợp của CO và O_2 cũng là hỗn hợp nổ giống như hỗn hợp của H_2 và O_2 :



$$2CO + O_2 = 2CO_2 , \qquad \Delta H^o = -283 \ kJ/mol.$$

Do phản ứng phát ra nhiều nhiệt, khí CO được dùng làm nhiên liệu. Những nhiên liệu khí thông dụng như khí than, khí lò ga và khí hỗn hợp đều chứa khí CO. Phản ứng cháy của CO trong không khí chỉ xảy ra khi có mặt những vết nước. Ở nhiệt độ thường, CO không tương tác với oxi. Nhưng tương tác đó xảy ra ở trên bề mặt của một số chất xúc tác, ví dụ như hỗn hợp MnO_2 và CuO.

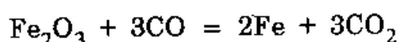
Ở 500^oC và trong bóng tối, CO tương tác với clo tạo thành photgen :



$$CO + Cl_2 = COCl_2 , \qquad \Delta H^o = -111,3 \ kJ/mol$$

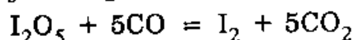
Nếu được chiếu sáng, phản ứng này xảy ra ở nhiệt độ thường. Chính tên gọi *photgen* (*phos* là ánh sáng, *gen* là sinh ra) nói lên đặc điểm của phản ứng tạo thành chất đó. Ngày nay để nâng cao hiệu suất phản ứng, người ta dùng thêm than hoạt tính làm chất xúc tác. Photgen dễ điều chế như vậy lại hết sức độc và nặng hơn không khí cho nên đã được dùng làm bom hơi ngạt trong chiến tranh thế giới lần thứ nhất. Về mặt hóa học, photgen khá hoạt động nên được dùng nhiều trong tổng hợp hữu cơ. Bởi vậy ngày nay photgen được sản xuất những lượng lớn trong công nghiệp.

Cacbon oxit có thể khử được oxit của một số kim loại. Ví dụ như phản ứng xảy ra ở trong lò cao :



$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Cacbon oxit khử được I_2O_5 đến I_2 :

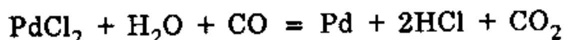


$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$$

Đây là phản ứng dùng để định lượng khí CO trong hóa học phân tích.

Ở trong dung dịch, khí CO có thể khử được muối của các kim loại quý như vàng, platin, palađi đến kim loại tự do.

Ví dụ :

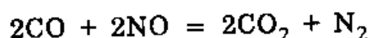


$$PdCl_2 + H_2O + CO = Pd + 2HCl + CO_2$$

Nhờ phản ứng này, người ta phát hiện được những vết khí CO ở trong hỗn hợp khí : những hạt rất nhỏ của palađi tách ra trong dung dịch làm cho màu đỏ của dung dịch $PdCl_2$ trở nên đậm hơn.

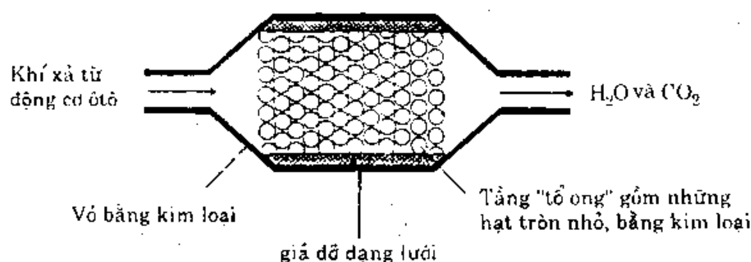
Nhưng tương tác của CO với các chất oxi hóa khác ở trong dung dịch thường chỉ xảy ra khi có mặt chất xúc tác, ví dụ như nó khử $KMnO_4$ khi có mặt bột mịn của bạc kim loại, khử $K_2Cr_2O_7$ khi có mặt muối thủy ngân.

Trong khí xả của ô tô có các khí CO, hiđrocacbon chưa cháy hết và NO. Khí NO không phải là sản phẩm của phản ứng đốt cháy nhiên liệu mà sinh ra bởi tác dụng giữa N_2 và O_2 của không khí ở nhiệt độ cao trong động cơ ô tô. Các khí CO và NO đều độc hại đối với người. Để bảo vệ môi trường trong sạch của không khí ở các đô thị, người ta lắp vào ô tô, ở giữa động cơ và ống xả, một thiết bị được gọi là *thiết bị chuyển hóa có xúc tác* (Hình 52). Thiết bị gồm có những tầng kiểu "tổ ong" làm bằng kim loại, bề mặt kim loại được phủ lớp chất xúc tác gồm có Pt, Pd và Al_2O_3. Qua thiết bị đó, những khí độc hại được chuyển hóa thành khí vô hại :



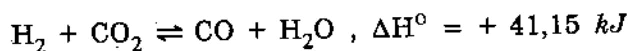
$$2CO + 2NO = 2CO_2 + N_2$$

Điều kiện quan trọng để bảo vệ cho hoạt tính của chất xúc tác là ô tô phải chạy bằng etxăng không chứa chì vì chì là chất độc cho chất xúc tác.



Hình 52 – Thiết bị chuyển hóa có xúc tác.

Nói chung về khả năng khử, cacbon oxit tương đương với hiđro phân tử. Để thấy rõ hoạt tính tương đối của CO và H_2 ta so sánh các hằng số của cân bằng dưới đây ở các nhiệt độ khác nhau :



$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \text{ , } \Delta H^o = +41{,}15 \; kJ$$

Hằng số cân bằng là :

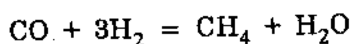
$$K = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}}$$

Nhiệt độ, ^oC...	700	800	**830**	1000	1200	1400
K.............	0,60	0,90	**1,0**	1,7	2,6	3,45

Ở 830^oC, trong hỗn hợp cân bằng có lượng CO và H_2 như nhau, nghĩa là hai khí đó có ái lực như nhau đối với oxi. Dưới 830^oC, CO khử mạnh hơn và trên 830^oC, H_2 khử mạnh hơn. Theo nguyên lí Lơ Satơliê chúng ta hiểu dễ dàng sự chuyển dịch cân bằng như vậy khi nhiệt độ tăng.

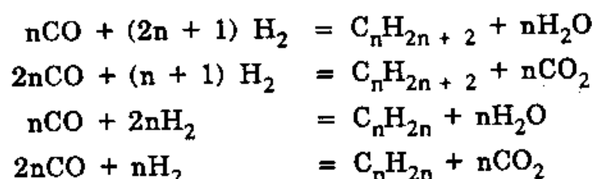
Tuy nhiên khi tương tác với hiđro, cacbon oxit có thể tạo nên các sản phẩm khác nhau tùy theo các điều kiện khác nhau.

Ở 300^oC và có niken xúc tác, cacbon oxit tương tác với hiđro tạo nên metan :



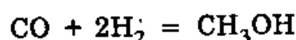
$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

Trong những điều kiện thích hợp về nhiệt độ, áp suất và chất xúc tác (sắt, coban, niken, ruteni), cacbon oxit có thể tạo nên etxăng tổng hợp :



$$nCO + (2n + 1)\ H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$$
$$2nCO + (n + 1)\ H_2 = C_nH_{2n+2} + nCO_2$$
$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O$$
$$2nCO + nH_2 = C_nH_{2n} + nCO_2$$

Ở 350°*C*, dưới áp suất 250 *atm* và với chất xúc tác là ZnO được hoạt hóa bằng Cr_2O_3, cacbon oxit kết hợp với hiđro tạo nên rượu metylic:

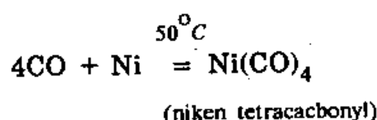


$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

Ngoài khả năng oxi hóa - khử, nhờ cặp electron tự do ở cacbon, phân tử cacbon oxit có khả năng kết hợp với một số chất.

Nó kết hợp với kim loại chuyển tiếp tạo thành *cacbonyl kim loại*

Ví dụ :



$$4CO + Ni \overset{50^{o}C}{=} Ni(CO)_4$$

(niken tetracacbonyl)

Cacbon oxit kết hợp với chất hemoglobin (Hb) ở trong máu tạo thành hợp chất bền :



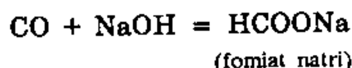
$$Hb + CO = HbCO$$

làm cho hemoglobin (hồng cầu) không làm được nhiệm vụ chuyển tải oxi từ phổi đến các mao quản của các cơ quan động vật. Bởi vậy khí CO hết sức độc. Nó lại không có màu và mùi nên càng nguy hiểm đối với con người. Đặc biệt nó ít bị than hoạt tính hấp phụ cho nên để trừ khí độc CO, trong mặt nạ phòng độc CO người ta không dùng than hoạt tính mà dùng hỗn hợp MnO_2 và CuO. Người hút thuốc lá cũng cần biết trong khói thuốc có từ 0,5 đến 1% CO.

Khí CO là một trong những chất gây ô nhiễm môi trường. Những nguồn sinh ra khí đó là khí núi lửa, khí lò cao, khí lò cốc, khói của nhà máy nhiệt điện, khí thải của các phương tiện giao thông do đốt nhiên liệu, cháy rừng...

Cacbon oxit cũng có thể kết hợp với một số clorua kim loại tạo thành những phức chất. Chẳng hạn như phức chất CuCl. CO. $2H_2O$ tạo nên khi cho khí CO đi qua dung dịch CuCl trong dung dịch amoniac. Phức chất này không bền, khi đun nóng sẽ phân hủy giải phóng khí CO. Tính chất này cũng được dùng để định lượng CO trong phân tích khí.

Cacbon oxit không tương tác với nước và kiềm ở điều kiện thường, nhưng ở nhiệt độ cao và áp suất cao, tương tác đó xảy ra. Chẳng hạn như ở 200°*C* và dưới áp suất 15 *atm*, cacbon oxit phản ứng với kiềm tạo thành muối fomiat :

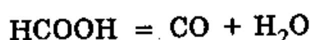


$$CO + NaOH = HCOONa$$

(fomiat natri)

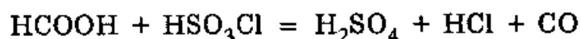
Như vậy về hình thức cacbon oxit là anhiđrit của axit fomic, ở nhiệt độ cao và khi mất nước, axit đó tạo nên cacbon oxit. Tuy nhiên khác với các anhiđrit thông thường, trong anhiđrit fomic nguyên tử C có hóa trị ba nhưng trong axit fomic nguyên tử C có hóa trị bốn.

Trong phòng thí nghiệm, người ta điều chế cacbon oxit bằng cách cho axit sunfuric đặc vào axit fomic lỏng và đun nóng :



$$HCOOH = CO + H_2O$$

hoặc cho axit fomic tác dụng với axit closunfomic ở nhiệt độ thường :



$$HCOOH + HSO_3Cl = H_2SO_4 + HCl + CO$$

Trong công nghiệp, cacbon oxit được sản xuất lượng lớn để làm nhiên liệu dưới dạng khí lò ga, khí than và khí hỗn hợp.

Trong *khí lò ga* thường có trung bình 25% CO, 70% N_2, 4% CO_2 (về thể tích) và một ít khí khác. Khí lò ga được tạo nên khi đốt cháy không hoàn toàn than antraxit trong lò đặc biệt, gọi là lò ga.

Trong *khí than nước* thường có trung bình 44% CO, 45% H_2, 5% CO_2 và 6% N_2. Nó được tạo nên khi cho hơi nước đi qua than đốt nóng đỏ (xem phương pháp điều chế H_2).

Trong *khí hỗn hợp* có trung bình 30% CO, 15% H_2, 5% CO_2 và 50% N_2. Nó được tạo nên khi cho đồng thời không khí và hơi nước đi qua than đốt nóng.

Cacbon đioxit (CO_2) và axit cacbonic (H_2CO_3)

Phân tử CO_2 có cấu tạo đường thẳng :



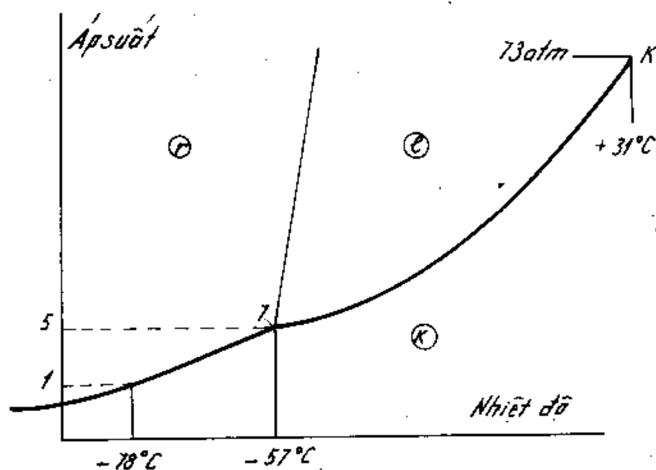
$$O = C = O$$

với độ dài của liên kết C – O là 1,162Å và năng lượng trung bình của liên kết đó là 803 *kJ/mol*.

Cacbon đioxit là một khí, gọi là *khí cacbonic*, không có màu, có mùi và vị hơi chua. Nó nặng hơn không khí, dễ hóa lỏng và dễ hóa rắn (nđnc là −57°C ở 5 *atm*). Ở áp suất 60 *atm* và ngay ở nhiệt độ thường, nó biến thành chất lỏng không màu và linh động. Khi được làm lạnh đột ngột, chất lỏng đó biến thành khối rắn màu trắng giống như tuyết, gọi là tuyết *cacbonic*.

Do có điểm ba nằm cao hơn áp suất của khí quyển (hình 53), tuyết cacbonic không nóng chảy dưới áp suất thường mà thăng hoa ở −78°C.

Vì lí do thăng hoa, CO_2 lỏng khi dãn nở tạo nên tuyết cacbonic. Tuyết cacbonic sau khi được nén lại thì bay hơi tương đối chậm nên làm cho không gian xung quanh bị lạnh xuống rất nhiều. Dựa vào đó người ta dùng tuyết cacbonic hay còn gọi là *"nước đá khô"* để bảo quản và chuyên chở những đồ chóng hỏng. Nước đá khô trộn với axeton hay clorofom được dùng làm hỗn hợp làm lạnh (gần −78°C). Nước đá khô được dùng làm phương tiện để thử thách các đồ dùng trước khi đưa đi sử dụng ở Bắc Cực và Nam Cực. Ngày nay người ta có thể tạo mưa nhân tạo bằng cách phun CO_2 lỏng để tạo thành tuyết cacbonic ở trên những tầng mây làm cho mây lạnh xuống hóa thành mưa.



Hình 53 – Giản đồ trạng thái của CO_2

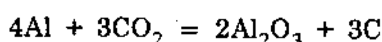
Cacbon dioxit rất bền với nhiệt, ở 1500°C chỉ mới phân hủy thành CO và O_2 với tỉ lệ 1,5% và ở 2000°C, tỉ lệ 75% :



$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2 , \qquad \Delta H^o = 566\ kJ$$

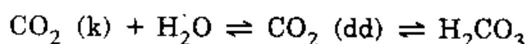
Về mặt hóa học, cacbon dioxit cũng khá bền. Nó không duy trì sự sống. Tuy không có tác dụng độc nhưng với nồng độ trên 3% ở trong không khí, trung ương thần kinh của người ta đã bị rối loạn và đến 10% có thể mất trí và đi đến chết vì sự hô hấp ngừng lại.

Khí cacbonic không cháy và không duy trì sự cháy. Trên thực tế, người ta dùng cacbon dioxit ở dạng khí nén hay dạng lỏng để chữa cháy. Đối với những đám cháy gây nên bởi những kim loại có ái lực lớn với oxi như K, Mg, Al, Zn, cacbon dioxit mất hiệu lực vì những kim loại đó vẫn tiếp tục cháy trong CO_2. Ví dụ như nhôm cháy trong CO_2 theo phản ứng :



$$4Al + 3CO_2 = 2Al_2O_3 + 3C$$

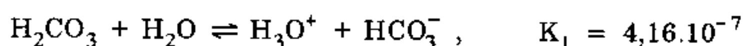
Khí CO_2 tan tương đối nhiều ở trong nước, 1*l* nước ở 0°*C* hòa tan 1,7*l* khí CO_2. Khi tan trong nước phần lớn CO_2 ở dưới dạng được hiđrat hóa và một phần nhỏ tương tác với nước tạo thành axit cacbonic :



$$CO_2\ (k) + H_2O \rightleftharpoons CO_2\ (dd) \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Như vậy CO_2 là anhiđrit của axit cacbonic nên thường gọi là *khí cacbonic*. Dung dịch axit cacbonic ở điều kiện thường có pH~ 4

Axit cacbonic không bền và không thể tách ra ở điều kiện thường. Trong nước nó phân li theo hai nấc :



$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- , \qquad K_1 = 4{,}16.10^{-7}$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} , \qquad K_2 = 4{,}84.10^{-11}$$

Ở đây hằng số thứ nhất K_1 đã được tính với giả thiết là toàn bộ khí CO_2 tan trong nước đều ở dưới dạng H_2CO_3, nghĩa là :

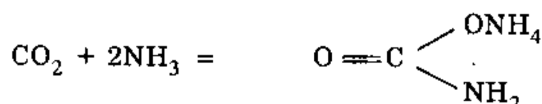
$$K_1 = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{CO_2} + C_{H_2CO_3}} = 4{,}16 \cdot 10^{-7}$$

Nếu tính nồng độ thật của axit cacbonic, hằng số đó phải là :

$$K_1 = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

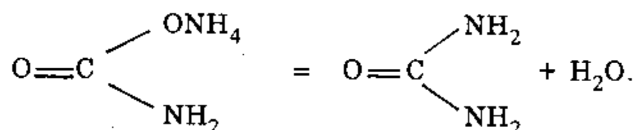
nghĩa là giá trị đó của hằng số phù hợp với công thức $(HO)_2CO$ của axit cacbonic (xem độ mạnh của axit, tập một). Tuy vậy axit cacbonic vẫn là axit yếu.

Ở điều kiện thường, khí cacbonic khô có thể kết hợp với khí amoniac khô tạo thành amoni cacbamat :



$$CO_2 + 2NH_3 = O{=}C\begin{cases}ONH_4\\NH_2\end{cases}$$

Muối này không bền, khi đun nóng trong khí quyển phân hủy thành CO_2 và NH_3. Khi đun nóng đến 180°*C* dưới áp suất 200 *atm*, amoni cacbamat sẽ mất nước biến thành *ure* :

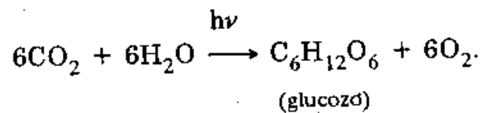


$$O{=}C\begin{cases}ONH_4\\NH_2\end{cases} = O{=}C\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + H_2O.$$

Đây là phương pháp hiện đại dùng để điều chế ure và đang được áp dụng ở nhà máy phân đạm Hà Bắc. Ngoài việc dùng làm phân đạm, ure còn được dùng làm thức ăn gia súc, tổng hợp chất dẻo, thuốc nhuộm và dược phẩm.

Một lượng lớn CO_2 được dùng ở trong công nghiệp hóa học để sản xuất soda, ure, axit salixilic, ở trong công nghiệp thực phẩm để nén vào các loại nước giải khát như bia, nước hoa quả, nước khoáng v.v.... Khí CO_2 có nhiệt dung lớn và ít hấp thụ nơtron nên được dùng để làm nguội một số lò phản ứng hạt nhân.

Hàm lượng của khí CO_2 ở trong khí quyển Trái Đất là vào khoảng 0,03% (về thể tích). Đây là nguồn dự trữ rất lớn của cacbon để thực vật tổng hợp nên những chất hữu cơ cho bản thân rồi những chất đó đi vào động vật do động vật ăn thực vật. Khí CO_2 được sinh ra trong quá trình hô hấp của sinh vật, quá trình thối rữa của các xác sinh vật và quá trình đốt cháy nhiên liệu. Cây xanh hấp thụ liên tục khí CO_2 của khí quyển và giải phóng ra oxi trong quá trình quang hợp :

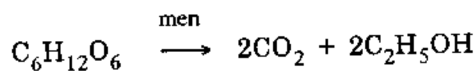


$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{(glucozơ)}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2.$$

Khí CO_2 trong khí quyển cân bằng với một lượng khổng lồ khí CO_2 tan trong nước đại dương và sông ngòi. Một lượng nhỏ CO_2 tan đó được động vật biển chuyển hóa thành $CaCO_3$ là thành phần chính của vỏ động vật. Những vỏ động vật này cuối cùng biến thành đá vôi. Khi đá vôi chịu tác dụng của nước mưa, một lượng nhỏ CO_2 có thể được giải phóng. Đó là chu trình cacbon trong thiên nhiên.

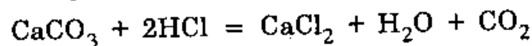
Trong công nghiệp, khí CO_2 được sản xuất bằng cách đốt cháy hoàn toàn than trong oxi hay không khí. Khí CO_2 cũng là sản phẩm phụ của quá trình nung vôi, quá trình lên men rượu của đường glucozơ.

Ví dụ :



$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{men}} 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

Trong phòng thí nghiệm, khí CO_2 được điều chế bằng tác dụng của axit clohiđric với đá vôi ở trong bình Kip :



$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

hoặc có thể dùng trực tiếp ở dạng khí nén hay lỏng đựng trong bình bằng thép.

Hiệu ứng nhà kính. Mặc dù không phải là chất gây ô nhiễm môi trường, khí CO_2 có liên quan rất mật thiết với môi trường. Khí CO_2 trong khí quyển chỉ hấp thụ một phần những tia hồng ngoại (tức là những bức xạ nhiệt) của Mặt Trời và để cho những tia có bước sóng từ 50000 đến 100000$\AA$ đi qua dễ dàng đến mặt đất. Nhưng những bức xạ nhiệt phát ra ngược lại từ mặt đất có bước sóng trên 140000$\AA$ bị khí cacbonic hấp thụ mạnh và phát trở lại Trái Đất làm cho Trái Đất ấm lên. Người ta tính rằng nếu trong khí quyển của hành tinh chúng ta không có khí CO_2 thì nhiệt độ ở mặt đất thấp hơn nhiệt độ hiện tại là 21^oC. Ngược lại nếu hàm lượng của CO_2 trong khí quyển tăng lên gấp đôi so với hiện tại thì nhiệt độ ở mặt đất tăng thêm 4^oC. Ở các thời đại địa chất xa xưa, trong khí quyển có rất nhiều khí CO_2 hơn, nhiệt độ trung bình hàng năm trên mặt đất cao hơn hiện tại 15^oC. Ở sao Kim, lượng CO_2 gấp 60000 lần ở Trái Đất nên nhiệt độ trung bình của sao Kim là 425^oC.

Vậy về mặt hấp thụ bức xạ, lớp CO_2 ở trong khí quyển tương đương với lớp thủy tinh của các nhà kính dùng để trồng cây, trồng hoa ở xứ lạnh. Do đó hiện tượng làm cho Trái Đất ấm lên bởi khí CO_2 được gọi là *hiệu ứng nhà kính*.

Trước thế kỉ 20, hàm lượng của khí CO_2 ở trong khí quyển được giữ không đổi trong suốt một thời gian dài nên có một cân bằng giữa năng lượng từ Mặt Trời đi tới Mặt Đất và năng lượng từ Mặt Đất đi vào không trung, nhờ đó nhiệt độ trung bình của Trái Đất được giữ không đổi một cách hợp lí.

Hơn một thế kỉ nay, việc đốt cháy nhiên liệu và hoạt động của các ngành công nghiệp đã có ảnh hưởng không tốt đến cân bằng đó. Hàm lượng khí CO_2 ở trong khí quyển đã tăng từ 280 phần triệu trong năm 1860 đến 350 phần triệu trong năm 1980 làm cho nhiệt độ trung bình của Trái Đất tăng lên khoảng 0,5°C.

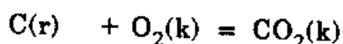
Ngoài khí CO_2, một số khí khác cũng gây hiệu ứng nhà kính. Hơi nước ở trong khí quyển có hàm lượng dao động từ 0,1 đến 1% tùy thuộc vào thời tiết nhưng không chịu ảnh hưởng của hoạt động của con người. Những khí như freon, metan và đinitơ oxit sinh ra do hoạt động của con người tuy có hàm lượng rất bé cũng tham gia đáng kể vào hiệu ứng nhà kính. Về mặt gây hiệu ứng nhà kính, một phân tử freon có tác dụng tương đương 10.000 phân tử CO_2. Như vậy freon vừa gây hiệu ứng nhà kính vừa có tác hại đối với tầng ozon.

Một số dự đoán cho rằng với tốc độ phát triển hiện nay của công nghiệp, sau 50 năm tới nhiệt độ trung bình của Trái Đất có thể tăng lên từ 1,5 đến 3,5°C. Nhiệt độ ở Mặt đất tăng lên sẽ làm cho mùa hè nóng hơn, mùa đông bớt lạnh, băng giá ở Bắc và Nam cực tan nhiều hơn, mực nước biển dâng lên có thể làm chìm ngập nhiều thành phố ven biển, thời tiết biến động mạnh và gây nhiều bất lợi cho việc sản xuất lương thực trên toàn thế giới.

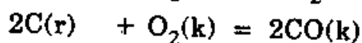
Việc phá hoại rừng và việc sử dụng các nhiên liệu trong nhà máy nhiệt điện và nhà máy khác tuy không có ảnh hưởng mấy đến hàm lượng của oxi của khí quyển nhưng làm tăng hàm lượng của khí cacbonic vì rằng trong khí quyển, khí oxi có nhiều hơn khí cacbonic hàng trăm lần. Đó là nguyên nhân chủ yếu làm cho hiệu ứng nhà kính tăng lên mà con người cần phải quan tâm để hạn chế hoặc tránh khỏi.

Nhiệt động học của quá trình oxi hóa cacbon

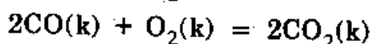
Xét ba phản ứng xẩy ra trong hệ cacbon – oxi :



$$C(r) + O_2(k) = CO_2(k)$$



$$2C(r) + O_2(k) = 2CO(k)$$



$$2CO(k) + O_2(k) = 2CO_2(k)$$

Biến thiên entropi chuẩn của phản ứng thứ nhất là :

$$\Delta S^o = 213{,}68 - (5{,}74 + 205{,}04) = +2{,}90 \; J/mol.độ$$

của phản ứng thứ hai là :

$$\Delta S^o = 2 \times 197{,}54 - (2 \times 5{,}74 + 205{,}04) = +178{,}52 \; J/mol.độ$$

và của phản ứng thứ ba là :

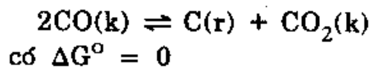
$$\Delta S^o = 2 \times 213{,}65 - (2 \times 197{,}54 + 205{,}04) = -172{,}82 \; J/mol.độ$$

Dựa vào hệ thức :

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

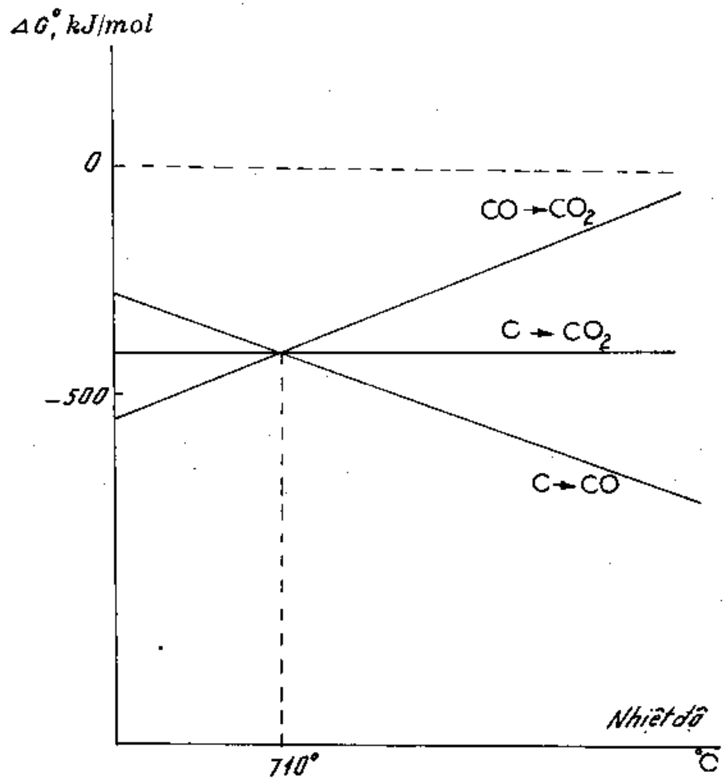
tính biến thiên năng lượng Gip chuẩn của các phản ứng trên ở các nhiệt độ khác nhau và đưa các kết quả thu được lên tọa độ ΔG^o – T sẽ được giản đồ trình bày trên hình 54. Đó là *giản đồ Elingam* (Ellingham).

Qua giản đồ ta thấy rằng đối với phản ứng thứ nhất, ΔS^o rất bé nên ΔG^o hầu như không biến đổi theo nhiệt độ, đường biểu diễn gần như nằm ngang. Đối với phản ứng thứ hai, ΔS^o có giá trị dương lớn nên ΔG^o phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng lên, ΔG^o giảm xuống và đường biểu diễn đi xuống dưới. Còn đối với phản ứng thứ ba, ΔS^o có giá trị âm lớn nên ΔG^o cũng phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ nhưng đường biểu diễn đi lên trên. Ba đường biểu diễn đó cắt nhau tại một điểm ứng với nhiệt độ 710°*C*, tại đó phản ứng :



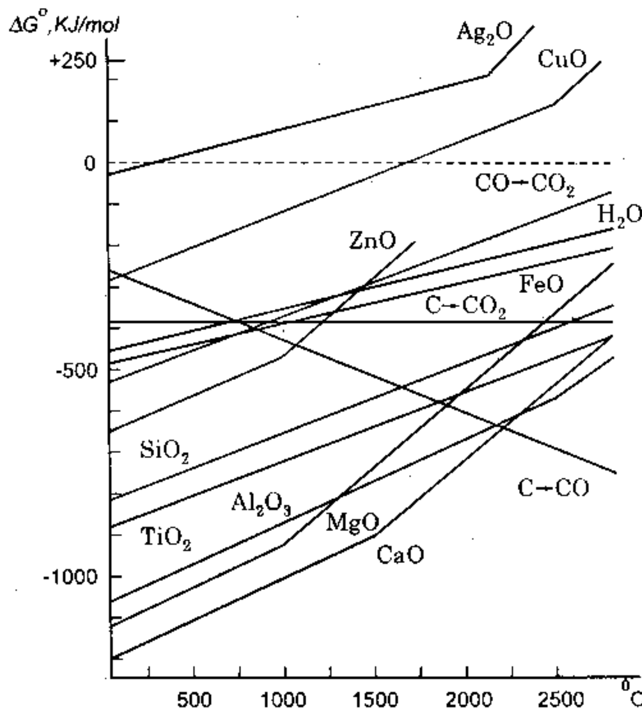
$$2CO(k) \rightleftharpoons C(r) + CO_2(k)$$

có $\Delta G^o = 0$



Hình 54 – Biến thiên năng lượng Gip tạo thành các oxit của cacbon theo nhiệt độ (tính theo 1 mol O_2).

Ở trên 710°*C*, $\Delta G^o > 0$, cân bằng chuyển dịch sang bên trái nghĩa là về phía tạo nên CO và dưới 710°*C*, $\Delta G^o < 0$ cân bằng chuyển dịch sang bên phải. Như vậy ở nhiệt độ cao, phân tử CO có độ bền nhiệt động cao hơn so với phân tử CO_2.



Hình 55 – Giản đồ ΔG^o – T của một số oxit của nguyên tố (tính theo 1 mol O_2).

Giản đồ ΔG^o – T xây dựng bằng cách như trên với một số nguyên tố khác nữa ngoài cacbon được trình bày trên hình 55. Để cho đơn giản, trong giản đồ này bỏ qua sự chuyển pha (nóng chảy và sôi) của đơn chất và oxit, bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ đến ΔH^o và ΔS^o.

Qua giản đồ nhận thấy :

Biến thiên năng lượng Gip tạo thành oxit của hiđro và tất cả kim loại đều tăng lên theo

nhiệt độ, các đường ΔG^o đều đi lên. Như vậy oxit của các nguyên tố có độ bền nhiệt động giảm xuống ở nhiệt độ cao.

Ở cùng một nhiệt độ, oxit nào có ΔG^o càng bé sẽ càng bền, đường ΔG^o của oxit đó nằm càng thấp ở phần dưới của giản đồ. Ở đây CaO là oxit bền nhất.

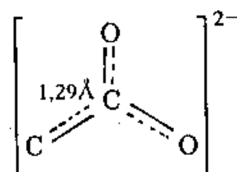
Oxit càng bền thì đơn chất tạo nên oxit đó có tính khử càng mạnh, khử được những oxit kém bền hơn. Đơn chất có đường ΔG^o tạo thành oxit nằm thấp hơn có thể khử được oxit có đường ΔG^o nằm cao hơn.

Tính chất sau cùng này là cơ sở của việc lựa chọn những chất khử dùng khi điều chế các đơn chất. Những chất khử thường dùng trong phòng thí nghiệm là hiđro và trong công nghiệp là cacbon (ở dạng than cốc). Đường ΔG^o tạo thành H_2O từ H_2 nằm song song với đường ΔG^o tạo thành oxit kim loại cho nên hiđro chỉ có thể khử được những oxit có đường ΔG^o nằm cao hơn. Thực tế hiđro có thể khử được HgO và Cu_2O ở nhiệt độ thấp (100 – 150°C), khử PbO ở nhiệt độ hơi cao hơn chút ít (∼ 250°C) và khử ZnO ở nhiệt độ rất cao (trên 1000°C). Đường ΔG^o tạo thành CO từ C đi xuống cho nên ở nhiệt độ cao, khả năng khử của cacbon tăng lên mạnh, nó có thể khử được hầu hết oxit. Thực tế than cốc khử hơi nước ở 750°C, khử TiO_2 ở 1600°C và khử cả Al_2O_3, CaO ở nhiệt độ cao hơn nữa. Tuy nhiên việc sử dụng rộng rãi hơn cacbon vào quá trình luyện kim có bị hạn chế bởi một số nguyên nhân như việc tạo ra nhiệt độ rất cao : tiêu tốn nhiều năng lượng và phá hoại mạnh các lớp lót ở bên trong lò, thường tạo nên cacbua kim loại. Khó khăn này có thể vượt qua được khi dùng những chất khử mạnh hơn như Al, Mg, Ca.

Cacbonat

Axit cacbonic tạo nên hai loại muối : *cacbonat* (muối trung hòa) và *hiđrocacbonat* (cacbonat axit). Muối cacbonat chứa anion CO_3^{2-} và muối hiđrocacbonat chứa anion HCO_3^-.

Anion cacbonat có cấu hình tam giác đều, tương tự với phân tử BF_3, nguyên tử C nằm ở trọng tâm còn ba nguyên tử O ở đỉnh của tam giác đều. Ngoài ba liên kết σ, giữa C và ba nguyên tử O còn có một liên kết π không định chỗ :



Độ dài của liên kết C – O là 1,29Å. Các góc OCO bằng 120°.

Trong anion HCO_3^-, độ dài của liên kết giữa C với hai O là 1,26Å, góc OCO giữa hai liên kết là 125° và độ dài của liên kết giữa C với O thứ ba là 1,35Å.

Ion HCO_3^- và ion CO_3^{2-} không có màu nên các muối hiđrocacbonat và cacbonat của cation không có màu đều không màu.

Trong các muối cacbonat, chỉ cacbonat kim loại kiềm và amoni là dễ tan. Dung dịch của muối tan có phản ứng kiềm vì muối bị thủy phân. Muối hiđrocacbonat nói chung dễ tan hơn so với cacbonat. Hiện nay người ta chỉ mới biết được muối hiđrocacbonat của kim loại kiềm, kiềm thổ và một vài kim loại hóa trị ba. Tất cả những muối đó tan nhiều trong nước trừ $NaHCO_3$ hơi ít tan. Ở nhiệt độ thường, muối hiđrocacbonat tan, bị thủy phân không đáng kể ; khi đun nóng độ thủy phân tăng lên rõ rệt.

Cacbonat kim loại kiềm bền với nhiệt, khi đun nóng chúng nóng chảy mà không phân hủy, chẳng hạn như Na_2CO_3 nóng chảy ở 853°C và K_2CO_3 ở 894°C. Những muối

cácbonat khác phân hủy giải phóng CO_2 khi đun nóng. Muối hiđrocacbonat khi đun nóng dễ chuyển thành cacbonat.

Khi cho muối cacbonat kim loại kiềm hay amoni vào dung dịch chứa ion Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} hay Ag^{+}, muối cacbonat trung tính của kim loại tương ứng sẽ kết tủa, ví dụ như $FeCO_3$ và $CaCO_3$ lắng xuống dưới dạng kết tủa màu trắng. Nhưng khi cho vào dung dịch chứa ion Be^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, muối cacbonat bazơ sẽ kết tủa, ví dụ như $(MgOH)_2CO_3$ màu trắng, $(CoOH)_2CO_3$, màu đỏ nhạt. Khi đun nóng với dung dịch $NaHCO_3$, muối cacbonat bazơ chuyển thành muối cacbonat trung hòa. Những muối cacbonat của kim loại hóa trị ba như Al, Fe, Cr và của kim loại hóa trị bốn như Ti, Zr, Th không thể tồn tại. Khi cho cacbonat kim loại kiềm hay amoni vào dung dịch của những kim loại này, cacbonat sẽ không kết tủa mà hiđroxit kết tủa.

Muối cacbonat kim loại kiềm M_2CO_3 tác dụng với dung dịch H_2O_2 đậm đặc tạo nên M_2CO_4 và $MHCO_4$ là muối trung hòa và muối axit của *axit peoxicacbonic* không bền H_2CO_4.

Dung dịch đậm đặc của M_2CO_3 khi được oxi hóa ở dương cực tạo nên muối $M_2C_2O_6$ là muối của *axit peoxidicacbonic* không bền $H_2C_2O_6$.

Cacbon đisunfua (CS_2)

Cacbon cũng tạo nên với lưu huỳnh một số hợp chất tương tự những hợp chất của cacbon với oxi, ví dụ như CS, CS_2 và C_3S_2 tương tự CO, CO_2 và C_3O_2. Quan trọng nhất đối với thực tế là *cacbon disunfua* (CS_2)

Ở trạng thái lỏng, cacbon đisunfua bao gồm những phân tử đơn CS_2 có cấu tạo đường thẳng giống như phân tử CO_2 :



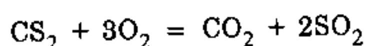
$$S = C = S$$

với độ dài của liên kết C – S là 1,56 Å và năng lượng trung bình của liên kết đó là 535 *kJ/mol*.

Ở điều kiện thường, cacbon đisunfua tinh khiết là chất lỏng không màu, dễ bay hơi (nđnc là 42,2°*C* và nđs. là −111°*C*) và có mùi thơm dễ chịu. Nhưng vì thường chứa tạp chất, cacbon đisunfua có màu vàng và có mùi rất khó chịu. Nó rất độc nên được dùng làm thuốc trừ sâu trong nông nghiệp. Nó nặng hơn nước (tỉ khối là 1,26) và không tan trong nước ở điều kiện thường. Cacbon đisunfua là dung môi rất tốt cho nhiều chất như brom, iot, lưu huỳnh, photpho, chất béo, sáp, cao su, nhựa v.v... Trên thực tế, cacbon đisunfua thường được dùng làm dung môi và chất chiết. Phần lớn lượng CS_2 được sản xuất là để dùng vào công nghiệp sợi nhân tạo.

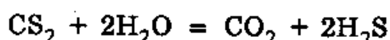
Dưới tác dụng của ánh sáng, cacbon đisunfua phân hủy dần thành nguyên tố làm cho chất lỏng trở nên có màu, vì vậy người ta đựng cacbon đisunfua trong lọ thủy tinh màu nâu. Khi đun nóng mạnh trong điều kiện không có không khí, cacbon đisunfua không phân hủy hoàn toàn thành nguyên tố mà tạo thành sản phẩm chứa ít lưu huỳnh hơn, chẳng hạn như C_3S_2.

Trong không khí, hơi cacbon đisunfua rất dễ cháy (nhiệt độ bốc cháy vào khoảng 250°*C*). Khi tiếp xúc với một vật nóng ví dụ như một mẩu thuốc lá đang cháy hay đũa thủy tinh đã hơ nóng nhẹ, hơi CS_2 có thể bốc cháy. Ngọn lửa cháy của nó có màu lam sáng :

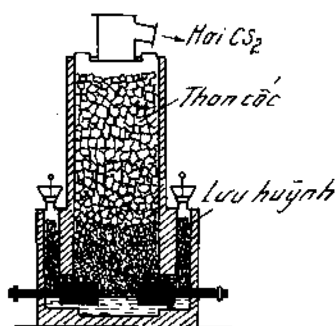


$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

Ở nhiệt độ thường, nó không tương tác với nước, nhưng ở 150°C bị thủy phân tạo nên CO_2 và H_2S :



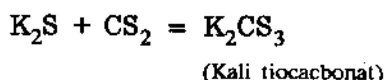
$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$$



Hình 56 – Sơ đồ lò điện điều chế CS_2

Giống như CO_2 dễ chuyển thành CO_3^{2-}, cacbon đisunfua dễ kết hợp với ion S^{2-} biến thành ion CS_3^{2-} có cấu tạo tương tự CO_3^{2-} và được gọi là *ion tiocacbonat*.

Ví dụ :



$$K_2S + CS_2 = K_2CS_3$$

(Kali tiocacbonat)

Trong công nghiệp, cacbon đisunfua được điều chế bằng cách cho hơi lưu huỳnh đi qua than cốc được đốt nóng đến nhiệt độ 900 - 1000°C :

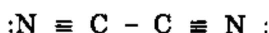


$$C + 2S = CS_2 \text{ , } \Delta H^o = 122 \text{ kJ}$$

Quá trình được thực hiện ở trong lò điện (Hình 56)

Xian (hay xianogen)

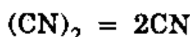
Ở trạng thái khí, *xian* hay *xianogen* gồm những phân tử kép $(CN)_2$ nên thường được gọi là *đixian*. Phân tử xian có cấu tạo đường thẳng.



$$:N \equiv C - C \equiv N :$$

với độ dài của liên kết C – C là 1,37Å và của liên kết C – N là 1,13Å

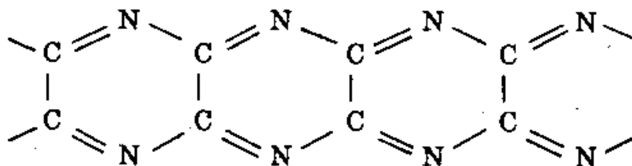
Xian là một khí không màu, mùi xốc, dễ hóa lỏng và hóa rắn (nđnc là -34,4°C, nđs là -20,7°C) tan trong nước và rất độc. Xian tinh khiết khá bền với nhiệt, trên 1000°C mới phân hủy theo phản ứng :



$$(CN)_2 = 2CN$$

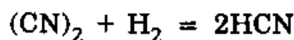
trong khi khí Cl_2 phân hủy ở 800°C. Những gốc CN cũng hết sức bền với nhiệt.

Khi chịu tác dụng lâu của tia tử ngoại hoặc khi đun nóng đến gần 500°C, xian trùng hợp thành một khối rắn, vô định hình, màu đen, không tan trong nước, có thành phần là $(CN)_n$ và được gọi là *paraxian*. Phân tử paraxian có cấu tạo mạch vòng chưa no :

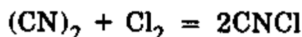


Đixian rất hoạt động hóa học. Nhiều phản ứng của đixian tương tự với phản ứng của halogen nên đixian được gọi là *halogen giả*.

Ví dụ :



$$(CN)_2 + H_2 = 2HCN$$



$$(CN)_2 + Cl_2 = 2CNCl$$

(xianclorua)

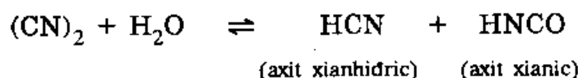
Trong không khí, xian dễ bốc cháy cho ngọn lửa có màu hồng viền xanh và có nhiệt độ rất cao (vào khoảng 4500°C). Trong vùng màu hồng của ngọn lửa đó xảy ra phản ứng :



$$(CN)_2 + O_2 = 2CO + N_2$$

và trong vùng màu xanh xẩy ra phản ứng cháy của khí CO.

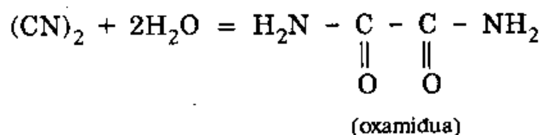
Khi để lâu trong nước, xian bị thủy phân dần tạo nên một số sản phẩm theo hai cơ chế sau :



$$(CN)_2 + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{(axit xianhiđric)}}{HCN} + \underset{\text{(axit xianic)}}{HNCO}$$

Rồi axit này bị thủy phân tạo nên fomiat amoni và ure.

Cơ chế thứ hai là :



$$(CN)_2 + 2H_2O = H_2N - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - NH_2$$

(oxamiđua)

Rồi oxamiđua bị thủy phân tạo nên amoni oxalat. Cơ chế này xác nhận cấu tạo N–C–C–N của phân tử đixian. Sự thủy phân của xian cũng cho thấy sự giống nhau giữa xian và halogen, nhất là trong môi trường kiềm.

Ví dụ :

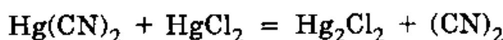


$$(CN)_2 + 2NaOH = NaCN + NaOCN + H_2O$$

Bởi vậy xian còn được gọi là halogen *giả*. Về tính chất của halogen, xian nằm giữa brom và iot.

Trong khói thuốc lá có những vết xian. Xian cũng được tạo nên khi cho nitơ đi qua hồ quang điện sinh ra ở giữa hai cực bằng than.

Xian có thể điều chế bằng cách đun nóng hỗn hợp gồm hai muối $Hg(CN)_2$ và $HgCl_2$ ở 400°*C*.



$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2$$

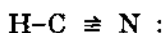
hoặc trộn dung dịch $CuSO_4$ với dung dịch NaCN :



$$2CuSO_4 + 4NaCN = 2Na_2SO_4 + 2CuCN + (CN)_2.$$

Hiđro xianua và xianua

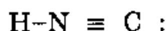
Hiđro xianua (HCN) là hợp chất cộng hóa trị như HCl. Phân tử đó có cấu tạo đường thẳng :



$$H{-}C \equiv N :$$

với độ dài của liên kết H–C là 1,05*Å* và liên kết C–N là 1,54*Å*.

Một dạng phân tử khác đồng phân với nó là hiđro izoxianua HNC có cấu tạo :



$$H{-}N \equiv C :$$

Trong hiđro xianua bình thường có cả hai dạng đồng phân đó ở trạng thái cân bằng với nhau :

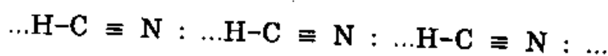


$$HCN \rightleftharpoons HNC$$

Ở điều kiện thường, HCN chiếm đến 99,5%, khi đun nóng tỉ lệ HNC tăng lên. Hiện nay người ta chưa tách riêng được HNC tinh khiết.

Hiđro xianua là chất lỏng không màu, có mùi khó chịu, dễ hóa rắn và rất dễ bay hơi (nđnc là −15°*C*, nđs là 25,6°*C*).Tuy nhiên nó có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao hơn nhiều so với axetilen (nđnc là −81°C ở 932 mmHg và nhiệt độ thăng hoa là

$-84,1^oC$) là hợp chất có cùng số electron và có khối lượng phân tử xấp xỉ nhau. Điều đó cho thấy ở trạng thái lỏng và trạng thái rắn, có hiện tượng trùng hợp của các phân tử HCN nhờ liên kết hiđro :

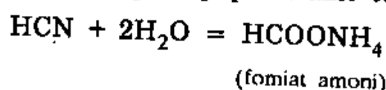


$$...H-C \equiv N : ...H-C \equiv N : ...H-C \equiv N : ...$$

Hiện tượng trùng hợp đó còn có một phần cả ở trong trạng thái hơi. Do hiện tượng trùng hợp đó, HCN lỏng có hằng số điện môi rất lớn, khoảng 120, so với của H_2O là ∽ 80. Bởi vậy HCN lỏng là một dung môi ion hóa (dung môi không phải nước) tốt đối với nhiều chất.

Hiđro xianua là chất hết sức độc, hàm lượng được phép ở trong không khí là dưới 0,0003 *mg/l*. Ngoài các đường hô hấp và tiêu hóa, HCN có thể đi vào cơ thể người ta bằng cách thấm qua da. Khi bị nhiễm độc nhẹ, người cảm thấy nhức đầu, nôn mửa, tim đập mạnh. Khi bị nhiễm độc nặng, người mất cảm giác, bị ngạt thở, có thể đi đến ngừng hô hấp và chết vì tim ngừng đập. Có thể phát hiện khí HCN trong khí quyển nhờ khói thuốc lá, khi có mặt HCN khói thuốc sẽ trở nên cay. Những trường hợp bị say hay chết vì ăn sắn là do trong sắn có một lượng rất nhỏ HCN.

Hiđro xianua tan trong nước, rượu, ete theo bất cứ tỉ lệ nào. Trong dung dịch nước, HCN là một axit *(axit xianhidric)* rất yếu ($K = 2,1.10^{-9}$), yếu hơn axit cacbonic. Trong dung dịch, còn xẩy ra phản ứng thủy phân axit tạo thành fomiat amoni :

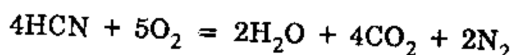


$$HCN + 2H_2O = HCOONH_4$$

(fomiat amoni)

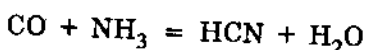
Ở trạng thái khan và trạng thái dung dịch, hiđroxianua chỉ bền khi có mặt một lượng nhỏ axit vô cơ làm chất ổn định. Nếu không có những chất đó, nó sẽ trùng hợp lại thành những sản phẩm rắn, màu đen và đôi khi có thể gây nổ.

Khi được đốt trong không khí, HCN cháy cho ngọn lửa màu tím và tạo nên H_2O, CO_2 và N_2 :



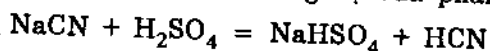
$$4HCN + 5O_2 = 2H_2O + 4CO_2 + 2N_2$$

Hiđro xianua được dùng chủ yếu trong những tổng hợp hữu cơ. Nó được điều chế bằng cách đun nóng ở 500^oC và dưới áp suất một hỗn hợp gồm CO và NH_3 với chất xúc tác là thori đioxit (ThO_2) :



$$CO + NH_3 = HCN + H_2O$$

Trong phòng thí nghiệm, HCN có thể điều chế bằng cách nhỏ từng giọt dung dịch NaCN xuống dung dịch H_2SO_4 nóng và có nồng độ vừa phải :



$$NaCN + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCN$$

Xianua là muối của axit xianhidric. Ion CN^- có cấu tạo :

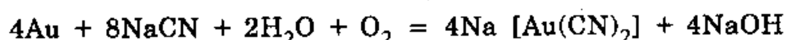


$$[\ :C \equiv N:]^-$$

Những phản ứng của ion CN^- giống nhiều với phản ứng của ion halogen, chẳng hạn như tạo nên với ion Ag^+ kết tủa ít tan AgCN ($TT_{AgCN} = 1.10^{-15}$) giống như ion Cl^- tạo nên kết tủa ít tan AgCl. Hóa học phân tích định tính dựa vào phản ứng này để phát hiện ion CN^-. Ion CN^- không có màu nên các muối xianua nói chung không có màu.

Do có số electron bằng số electron của phân tử CO, có cặp electron tự do ở C, ion CN^- cũng tạo nên nhiều phức chất bền với ion kim loại chuyển tiếp. Ví dụ như những phức chất $K_2[M(CN)_4]$, trong đó M là Ni, Pd và Pt hóa trị hai, những phức chất $K_4[M(CN)_6]$, trong đó M là Mn, Fe và Co hóa trị hai. Kiểu liên kết hóa học trong những phức chất này là tương tự với kiểu liên kết trong các cacbonyl kim loại.

Khi có mặt oxi, ion CN^- có thể tác dụng với vàng kim loại nhờ tạo thành phức chất tan :



$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na\,[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Muối *xianua* cũng như HCN đều rất độc. Trong các xianua, chỉ xianua kim loại kiềm và kiềm thổ là tan nhiều còn các xianua khác đều tan ít. Riêng $Hg(CN)_2$ tan nhiều trong nước và hầu như không bị ion hóa.

Là muối của axit rất yếu, xianua tan bị thủy phân mạnh ở trong dung dịch :



$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Cho nên dung dịch có phản ứng kiềm và có mùi của hidroxianua. Những muối NaCN và KCN ở trạng thái rắn, khi để trong không khí cũng có mùi của HCN vì chúng bị phân hủy chậm bởi khí CO_2 luôn luôn có mặt trong không khí.

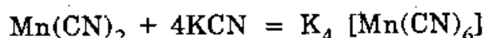
Ví dụ :



$$KCN + CO_2 + H_2O = HCN + KHCO_3$$

Nhiều muối xianua kim loại nặng không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch xianua kim loại kiềm tạo thành phức chất.

Ví dụ :

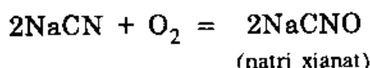


$$Mn(CN)_2 + 4KCN = K_4\,[Mn(CN)_6]$$

Những phức chất của xianua thường bền hơn phức chất của halogenua.

Muối xianua cũng như HCN đều có tính khử. Khi đun nóng dung dịch, muối xianua bị oxi không khí oxi hóa thành xianat :

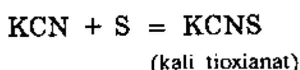
Ví dụ :



$$2NaCN + O_2 = \underset{\text{(natri xianat)}}{2NaCNO}$$

Khi đun sôi, dung dịch xianua kết hợp với S tạo thành tioxianat.

Ví dụ :

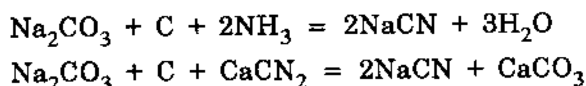


$$KCN + S = \underset{\text{(kali tioxianat)}}{KCNS}$$

Trong những muối xianua, chỉ NaCN và KCN được dùng nhiều vào việc khai thác vàng từ quặng.

Phương pháp thường dùng để điều chế muối xianua là dùng cacbon khử cacbonat khi đun nóng.

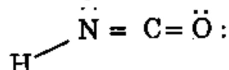
Ví dụ :



$$Na_2CO_3 + C + 2NH_3 = 2NaCN + 3H_2O$$
$$Na_2CO_3 + C + CaCN_2 = 2NaCN + CaCO_3$$

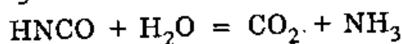
Axit xianic và axit tioxianic

Axit xianic có cấu tạo phân tử :

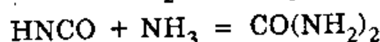


Với độ dài của liên kết H–N là 0,99Å, liên kết N–C là 1,21Å, liên kết C–O là 1,17Å và góc HNC là 128°.

Ở điều kiện thường, axit xianic là chất lỏng rất dễ bay hơi (nđs. là 24^oC) và hóa rắn ở -84^oC. Nó tan trong nước tạo thành dung dịch axit. Hằng số phân li của axit $K = 1,2.10^{-4}$. Nhưng trong dung dịch loãng, axit bị thủy phân nhanh chóng tạo thành các khí CO_2 và NH_3 rồi NH_3 kết hợp axit tạo thành ure :



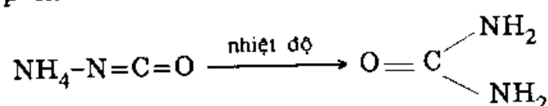
$$HNCO + H_2O = CO_2 + NH_3$$



$$HNCO + NH_3 = CO(NH_2)_2$$

Trong dung dịch đậm đặc, axit trùng hợp thành chất rắn ở dạng tinh thể không màu, có thành phần là $(HNCO)_3$ và được gọi là *axit xianuric*.

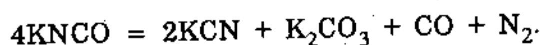
Xianat là muối của axit xianic. Ion xianat có cấu tạo đường thẳng. Trong các xianat, muối amoni xianat có vai trò đặc biệt trong hóa học là lần đầu tiên người ta đã tổng hợp được một hợp chất hữu cơ là ure từ amoni xianat :



$$NH_4\text{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{\text{nhiệt độ}} O{=}C(NH_2)_2$$

Xianat kim loại kiềm khá bền với nhiệt : chúng chỉ phân hủy ở nhiệt độ cao.

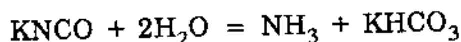
Ví dụ :



$$4KNCO = 2KCN + K_2CO_3 + CO + N_2.$$

Trong dung dịch nước, xianat tan bị thủy phân tạo thành NH_3 và cacbonat.

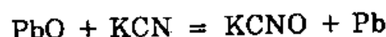
Ví dụ :



$$KNCO + 2H_2O = NH_3 + KHCO_3$$

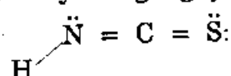
Muối xianat được điều chế bằng cách oxi hóa xianua ở trong dung dịch nóng bằng oxi không khí hoặc bằng PbO.

Ví dụ :



$$PbO + KCN = KCNO + Pb$$

Axit tioxianic ở trạng thái khí gồm những phân tử có cấu tạo tương tự axit xianic, trong đó nguyên tử O được thay bằng nguyên tử S, vì thế được gọi là axit tioxianic :



$$H\text{-}\ddot{N} = C = \ddot{S}:$$

Độ dài của các liên kết H–N là 0,99Å, N–C là 1,22Å và C–S là 1,56Å, góc HNC là 130^o.

Ở điều kiện thường, axit tioxianic là chất khí không màu và rất kém bền, chỉ tồn tại ở nhiệt độ rất thấp và trong dung dịch loãng (dưới 5%). Khi được làm lạnh bằng không khí lỏng, axit biến thành chất rắn dạng tinh thể nóng chảy ở -110^oC và đến -90^oC trùng hợp thành chất rắn nóng chảy, bị phân hủy ở 3^oC.

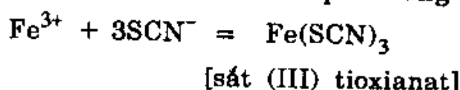
Trong dung dịch loãng, axit tioxianic là một axit mạnh, nó phân li gần như hoàn toàn, nghĩa là có tính axit rất mạnh hơn axit xianic.

Khi tương tác với những chất oxi hóa mạnh như $KMnO_4$, H_2O_2 v.v... axit tioxianic chuyển thành HCN và H_2SO_4.

Axit tioxianic được điều chế bằng tương tác của hỗn hợp muối khô KNCS và $KHSO_4$ ở trong chân không.

Tioxianat là muối của axit tioxianic. Đa số tioxianat không có màu và dễ tan trong nước trừ muối bạc, thủy ngân, đồng và vàng là ít tan. Về nhiều mặt, muối tioxianat

giống với muối halogenua. Ví dụ như AgSCN rất ít tan ($TT_{AgSCN} = 1 \cdot 10^{-13}$) giống như AgCl. Lợi dụng tính tan ít của AgSCN, người ta định lượng ion Ag^+ bằng dung dịch SCN^- với chất chỉ thị là $Fe(NO_3)_3$. Khi AgSCN đã kết tủa hết lượng ion SCN^- dư sẽ tạo với ion Fe^{3+} một hợp chất màu đỏ thẫm theo phản ứng :



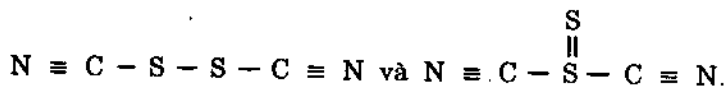
$$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$$

[sắt (III) tioxianat]

Phản ứng màu này còn được dùng để phát hiện ra ion Fe^{3+} cũng như ion SCN^-.

Giống ion CN^-, ion SCN^- có khả năng tạo nên nhiều phức chất với ion kim loại chuyển tiếp. Ví dụ như những phức chất có công thức chung là $M_2[E(NCS)_6]$, trong đó M là kim loại kiềm và E là Tc và Mo ; phức chất $M_3[E(NCS)_6]$, trong đó E là Cr, Mo và V. Liên kết giữa ion SCN^- và ion E có thể được thực hiện qua nguyên tử N và đôi khi qua nguyên tử S. Bởi vậy trong công thức của hợp chất đơn giản cũng như trong phức chất, người ta viết ion tioxianat hoặc dưới dạng NCS^- hoặc dưới dạng SCN^-.

Khi tương tác với dung dịch brom trong cacbon đisunfua, AgSCN tạo nên chất rắn dạng tinh thể không màu, bền ở nhiệt độ thấp, có thành phần là $(SCN)_2$ và được gọi là *tioxian*. Tioxian có thể có hai công thức cấu tạo là :



$$N \equiv C - S - S - C \equiv N \text{ và } N \equiv C - \overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{S} - C \equiv N.$$

Giống với xian, tioxian cũng dễ trùng hợp tạo thành chất rắn màu đỏ gạch có thành phần là $(SCN)_n$ và gọi là *paratioxian*. Hiện nay người ta chưa biết được cấu tạo của paratioxian.

Giống với halogen, tioxian có thể tương tác trực tiếp với kim loại tạo nên tioxianat.

Tioxianat kim loại kiềm có thể điều chế bằng cách cho xianua kết hợp với lưu huỳnh. Amoni tioxianat thường được điều chế bằng cách đun nóng ở 110°*C*, dưới áp suất, dung dịch amoniac đậm đặc với cacbon đisunfua và vôi tôi :

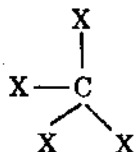


$$2NH_3 + CS_2 + Ca(OH)_2 = NH_4NCS + CaS + 2H_2O$$

Trái ngược với xianua, muối tioxianat không có tác dụng độc hại đối với người.

Cacbon tetrahalogenua

Phân tử cacbon tetrahalogenua (CX_4 trong đó X là halogen) có cấu tạo hình tứ diện đều với nguyên tử C ở trung tâm và các nguyên tử X ở các đỉnh của tứ diện :



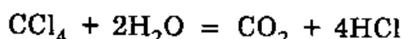
Độ dài của các liên kết C–X là 1,36 (CF), 1,76 (CCl), 1,94 (CBr) và 2,15*Å* (CI). Năng lượng trung bình của liên kết C–X là 485 (CF), 339 (CCl), 284 (CBr) và 213 *kJ/mol* (CI).

Ở điều kiện thường, CF_4 là chất khí, CCl_4 là chất lỏng, còn CBr_4 và CI_4 là chất rắn. CF_4 và CCl_4 không có màu, CBr_4 có màu vàng nhạt và CI_4 có màu đỏ thẫm. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của cacbon tetrahalogenua :

	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4	
Nđnc., ^oC	−184	−23	94	171	
Nđs., ^oC....	−128	77	187	90	(thăng hoa trong chân không)

Tất cả những tetrahalogenua CX_4 đều thực tế không tan trong nước và các dung môi có cực, nhưng tan trong các dung môi không cực.

Từ CF_4 đến CI_4, độ dài của liên kết C−X tăng lên và năng lượng của liên kết đó giảm xuống nên độ bền của hợp chất giảm xuống và hoạt tính hóa học tăng lên. CF_4 hết sức bền với nhiệt và các hóa chất. CCl_4 tuy kém bền hơn nhưng vẫn bền với axit và kiềm, nó chỉ bị thủy phân khi có mặt kim loại Al hay Fe làm chất xúc tác :

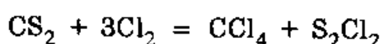


$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$$

Trong thực tế, lợi dụng tính không cháy của CCl_4, người ta dùng nó để làm dung môi không cháy đối với các chất béo và dùng để dập tắt lửa. Khi đun nóng và dưới tác dụng của ánh sáng, CI_4 phân hủy tạo thành I_2 và C_2I_4.

Cacbon tetraflorua có thể điều chế bằng tương tác trực tiếp của F_2 và C.

Cacbon tetraclorua có thể điều chế bằng cách cho clo tác dụng với metan, nhưng trong công nghiệp thường được điều chế bằng cách cho clo tác dụng với cacbon đisunfua ở 60^oC khi có FeS làm chất xúc tác :



$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

Cacbon tetrabromua và cacbon tetraiođua có thể điều chế bằng tương tác của CCl_4 với $AlBr_3$ và AlI_3 tương ứng ở 100^oC.

Silic

Tính chất lí, hóa học. Silic tinh khiết ở dạng tinh thể lập phương có kiến trúc tương tự kim cương. Trong mạng lưới tinh thể đó, mỗi nguyên tử Si liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử Si bao quanh kiểu hình tứ diện đều. Độ dài của liên kết Si−Si là 2,34$\AA$. Giống với kim cương, silic tinh thể cũng cứng (độ cứng bằng 7), rất khó nóng chảy, khó sôi (nđnc. là 1428^oC và nđs. là $\sim 3280^oC$) và có tỉ khối là 2,33. Trong tinh thể có một phần nào đó sự không định chỗ của liên kết nên silic tinh thể có màu xám, có ánh kim và là chất bán dẫn ($\Delta E = 1{,}12eV$). Silic bán dẫn chịu được nhiệt độ cao (250^oC) hơn gecmani bán dẫn (75^oC).

Silic không có dạng tinh thể giống với than chì. Silic "vô định hình" là chất bột màu hung thực tế cũng gồm những vi tinh thể silic lập phương. Ngày nay bằng áp suất rất cao, người ta điều chế được một dạng tinh thể lập phương khác của silic có tỉ khối (là 2,55) lớn hơn và trong mạng lưới gồm những tứ diện lệch, với liên kết Si−Si có độ dài 2,3 và 2,39$\AA$.

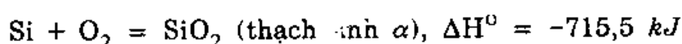
Silic không tan trong các dung môi mà chỉ tan trong một số kim loại nóng chảy như nhôm, bạc, kẽm, thiếc, chì (không có tương tác hóa học). Khi để nguội những dung dịch đó, silic sẽ kết tinh và tính chất này được sử dụng để điều chế silic tinh thể.

Nói chung, ở điều kiện thường, silic khá trơ về mặt hóa học vì có mạng lưới tinh thể rất bền. Silic "vô định hình" hoạt động hơn silic tinh thể. Ở nhiệt độ thường, silic chỉ tương tác với flo tạo nên tetraflorua SiF_4 và phát ra nhiều nhiệt :



$$Si + 2F_2 = SiF_4 , \quad \Delta H^o = -1563{,}3\ kJ$$

Với clo và brom, nó tương tác ở 500^oC tạo thành silic tetrahalogenua tương ứng. Ở 600^oC, nó cháy trong oxi và phản ứng cháy phát ra nhiều nhiệt :

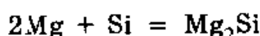


$$Si + O_2 = SiO_2 \text{ (thạch anh } \alpha), \Delta H^0 = -715{,}5 \ kJ$$

Cũng tại nhiệt độ đó, silic tương tác với lưu huỳnh tạo thành silic đisunfua (SiS_2). Silic tương tác với nitơ ở 1000°*C* tạo thành silic nitrua (Si_3N_4), với cacbon và bo ở 2000°*C* tạo thành silic cacbua (SiC) và bo xilixua (B_3Si, B_6Si).

Ở khoảng 800 - 900°*C*, silic tác dụng với một số kim loại như magie, canxi, sắt, platin, đồng tạo thành silixua.

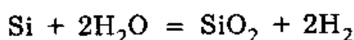
Ví dụ :



$$2Mg + Si = Mg_2Si$$

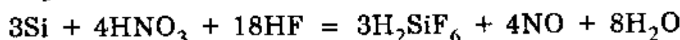
Giống với cacbua, silixua của kim loại chuyển tiếp thường là hợp chất kiểu xâm nhập, thành phần của chúng không ứng với hóa trị bình thường của các nguyên tố.

Ở điều kiện thường, silic không tác dụng với nước, nhưng ở 800°*C* cho phản ứng :



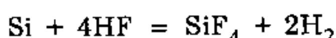
$$Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2$$

Ở điều kiện thường, silic bền đối với các axit và cường thủy, chỉ tan trong hỗn hợp hai axit HF và HNO_3 :



$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$$

Bột mịn silic tác dụng với hơi HF nóng theo phản ứng :



$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2$$

tác dụng với HCl ở trên 300°C và HBr ở trên 500°C tạo nên SiX_4 và silan halogenua ($SiHX_3$, SiH_2X_2, SiH_3X), ở đây X là halogen.

Tuy nhiên silic tương tác mãnh liệt với dung dịch kiềm giải phóng H_2 :



$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2$$

Phản ứng này cũng xảy ra với dung dịch có nồng độ của ion OH^- rất bé. Vì muối silicat kim loại kiềm do phản ứng sinh ra bị thủy phân gần như hoàn toàn ở trong dung dịch loãng cho nên nồng độ của ion OH^- trong quá trình phản ứng không giảm xuống. Như thế dẫn đến sự phân hủy nước bởi silic mà ion OH^- là chất xúc tác. Lợi dụng phản ứng của silic với dung dịch kiềm, trước đây người ta dùng hợp kim ferosilic để điều chế nhanh khí hiđro ở mặt trận.

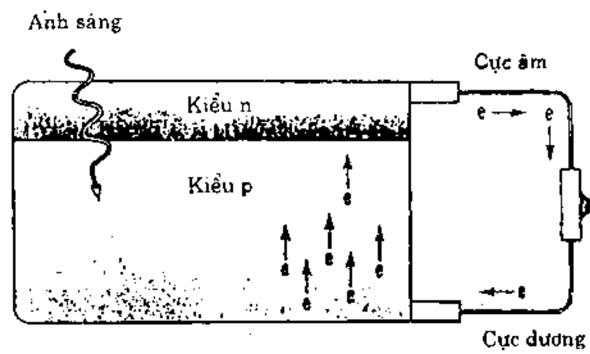
Những công dụng của silic dựa vào tính bán dẫn

Sau khi phát hiện ra rằng độ dẫn điện của chất bán dẫn biến đổi đột ngột nhưng điều khiển được nếu chứa một lượng tạp chất rất nhỏ, silic trở nên có nhiều công dụng quan trọng trong công nghiệp.

Chất bán dẫn kiểu n. Khi cho thêm một lượng rất nhỏ photpho hay asen vào tinh thể silic, những nguyên tử được thêm đó xâm nhập vào mạng lưới tinh thể của silic. Vì mỗi nguyên tử chỉ cần 4 electron hóa trị để tạo nên liên kết với 4 nguyên tử Si bao quanh nên ở nguyên tử P hay As có dư một electron. Electron đó chiếm một mức năng lượng ở trong vùng dẫn của tinh thể silic. Nếu đặt một thế hiệu lên tinh thể silic, electron đó di chuyển xuyên suốt tinh thể và tinh thể dẫn điện. Trong trường hợp này sự dẫn điện gây ra bởi sự di chuyển của electron âm điện nên silic là *chất bán dẫn kiểu n* (n là chữ viết tắt của từ *negative* tiếng Anh có nghĩa là âm).

Chất bán dẫn kiểu p. Khi cho thêm một lượng rất nhỏ bo hay nhôm vào tinh thể silic, những nguyên tử được thêm này cũng xâm nhập vào mạng lưới tinh thể của silic. Vì cần 4 electron để tạo 4 liên kết với silic nên nguyên tử B hay Al phải lấy thêm một electron của nguyên tử Si bao quanh làm cho nguyên tử Si này mang điện tích dương.

Lỗ khuyết trong vỏ electron hóa trị của silic được gọi là *lỗ khuyết dương*. Một electron từ nguyên tử Si khác ở bên cạnh di chuyển đến lỗ khuyết dương đó làm xuất hiện lỗ khuyết dương mới ở nguyên tử Si đó và cứ như vậy hiện tượng xuất hiện lỗ khuyết dương tiếp tục xẩy ra. Nếu đặt một thế hiệu lên tinh thể silic, những lỗ khuyết dương di chuyển xuyên suốt tinh thể và tinh thể dẫn điện. Trong trường hợp này sự dẫn điện gây ra bởi sự di chuyển của các lỗ khuyết dương nên silic là *chất bán dẫn kiểu p* (p là chữ viết tắt từ positive tiếng Anh có nghĩa là dương).



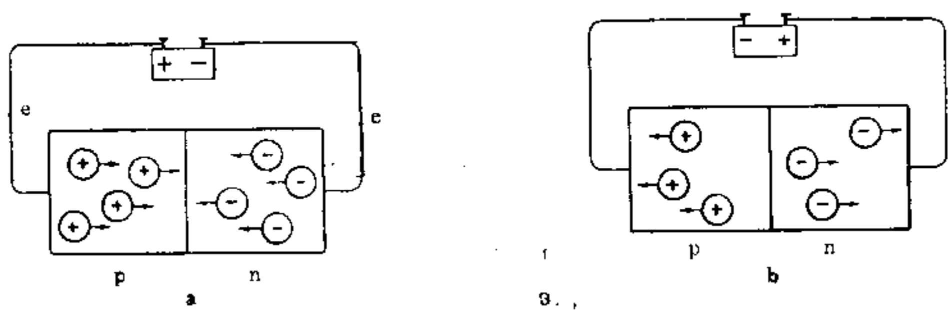
Hình 57 – Sơ đồ hoạt động của pin Mặt Trời

Pin Mặt Trời. Khi xếp một màng mỏng chất bán dẫn kiểu n lên trên một màng mỏng kiểu p, nếu chiếu ánh sáng Mặt Trời lên các lớp màng đó (Hình 57), những electron tự do ở lớp trên theo dây dẫn của mạch ngoài được hút đến các lỗ khuyết dương ở lớp dưới. Vì electron rời khỏi lớp kiểu n đến tích lũy ở lớp kiểu p nên lớp trên trở nên dương và lớp dưới trở nên âm hơn. Electron ở lớp dưới được hút kéo lên lớp trên và mạch điện trở nên kín. Đó là sơ đồ hoạt động của *pin quang điện* hay thường gọi là *pin Mặt Trời*. Pin này chuyển hóa được 25% năng lượng Mặt Trời chiếu tới thành điện năng. Hàng vạn pin Mặt Trời ghép lại thành tấm có thể thay cho trạm điện.

Pin Mặt Trời lần đầu tiên được sáng chế vào những năm 50 của thế kỉ này nhưng bị lãng quên. Mãi đến những năm 70, trên thế giới xẩy ra cuộc khủng hoảng về năng lượng người ta mới trở lại quan tâm đến pin Mặt Trời. Đến những năm 80 đã mọc lên một số nhà máy lớn và trạm điện sử dụng pin Mặt Trời để cung cấp điện cho dân cư. Bấy lâu nay pin Mặt Trời đã được dùng để cung cấp điện cho máy móc ở trong vệ tinh nhân tạo và tàu du hành vũ trụ và ngày càng được dùng phổ biến hơn ví dụ như trong đồng hồ và máy tính.

Bộ chỉnh lưu

Khi ghép một cực làm bằng chất bán dẫn kiểu p với một cực làm bằng chất bán dẫn kiểu n chúng ta được một *mặt tiếp giáp p–n*. Nếu đặt một thế hiệu vào hai cực đó thì xẩy ra hai trường hợp :

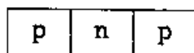


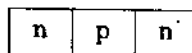
Hình 58 – Sơ đồ tác dụng của dòng điện đến mặt tiếp giáp p–n.

– Khi nối cực âm của dòng điện với cực chất bán dẫn kiểu n (Hình 58a), electron di chuyển trong cực chất bán dẫn đó và xuyên qua mặt tiếp giáp. Đồng thời electron rời khỏi cực chất bán dẫn kiểu p và sinh ra lỗ khuyết dương nhiều hơn, những lỗ khuyết dương này di chuyển qua mặt tiếp giáp, tại đây electron đi vào lỗ khuyết dương, electron và lỗ khuyết dương trung hòa nhau và tiếp tục có dòng điện chạy.

– Khi nối các cực theo chiều ngược lại (Hình 58b), electron đi từ cực chất bán dẫn kiểu n theo dây dẫn của mạch ngoài vào cực chất bán dẫn kiểu p làm các lỗ khuyết dương di chuyển khỏi mặt tiếp giáp. Do đó ở vùng gần mặt tiếp giáp trong chất bán dẫn kiểu p không có lỗ khuyết dương, trong chất bán dẫn kiểu n không có electron tự do và không có dòng điện chạy. Vậy mặt tiếp giáp p–n chỉ dẫn điện theo một chiều nên có thể chuyển dòng điện xoay chiều thành dòng điện một chiều. Thiết bị đó được gọi là *bộ chỉnh lưu*. Bộ chỉnh lưu bán dẫn thay cho điot điện tử trước đây nên được gọi là điot bán dẫn.

Tranzito được sáng chế từ năm 1948 và là áp dụng đầu tiên của công nghệ bán dẫn. Đây là một thiết bị bán dẫn bao gồm một lớp màng mỏng chất bán dẫn kiểu n (hay kiểu p) kẹp giữa hai lớp màng mỏng chất bán dẫn kiểu p (hay kiểu n) :





Tranzito kiểu pnp hoạt động nhờ sự di chuyển lỗ khuyết dương còn tranzito kiểu npn hoạt động nhờ sự di chuyển electron. Tranzito có khả năng khuếch đại dòng và thế điện.

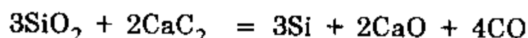
Mạch tổ hợp. Trước những năm 60, mỗi tranzito được gói riêng trong một vỏ bọc bằng kim loại hay bằng chất dẻo. Vài chục năm nay người ta phát triển việc sản xuất các *mạch tổ hợp*. Ngày nay một mạch tổ hợp bao gồm hàng ngàn điện trở, tranzito, chỉnh lưu và tụ điện được cấu tạo nên từ chất bán dẫn kiểu n và chất bán dẫn kiểu p ở trên một mảnh silic có kích thước vài milimet được cắt ra từ đơn tinh thể silic. Có thể nói *vi mạch silic* là trái tim của đồng hồ đeo tay hiện số, máy tính và máy vi tính. Việc thu nhỏ mạch điện bằng tranzito và vi mạch tổ hợp là một cuộc cách mạng rất lớn trong ngành công nghiệp điện tử và ngành công nghiệp máy tính.

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Silic là nguyên tố phổ biến đứng hàng thứ ba sau oxi và hiđro, nó chiếm 16,7% tổng số nguyên tử ở trong vỏ Trái Đất. Nếu cacbon là nguyên tố chủ chốt của thế giới hữu cơ thì silic cũng có vai trò tương tự như vậy đối với thế giới vô cơ : vỏ rắn của Trái Đất gồm chủ yếu các silicat là hợp chất của silic với một số nguyên tố khác. Ngoài ra silic rất thường gặp ở dạng oxit SiO_2, chủ yếu là cát. Silic lần đầu tiên được Beczeliuyt (J.J. Berzelius, 1779 – 1848) điều chế vào năm 1823.

Trong công nghiệp, silic kĩ thuật, với độ tinh khiết 95 – 98% được điều chế ở dạng khối lớn khi dùng than cốc hoặc canxi cacbua khử thạch anh trong lò điện ở nhiệt độ cao :



$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

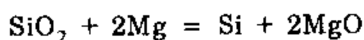


$$3SiO_2 + 2CaC_2 = 3Si + 2CaO + 4CO$$

Nếu cho thêm quặng sắt vào hỗn hợp phản ứng thì thu được hợp kim ferosilic. Hợp kim này có thể chứa 40 – 90% Si, được dùng trong luyện kim để đưa silic vào các loại thép đặc biệt khác nhau và gang silic. Gang silic chứa 12 – 17% Si, rất bền với axit nên thường dùng để chế tạo các bộ phận máy móc chịu axit. Trong luyện kim, người

ta thường dùng silic kĩ thuật để làm chất khử oxi, chẳng hạn như khi cho thêm vào đồng nóng chảy, silic khử đồng oxit thành đồng kim loại.

Trong phòng thí nghiệm, silic được điều chế bằng cách đốt cháy một hỗn hợp gồm có bột magie và cát nghiền mịn :



$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$$

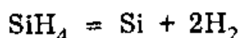
Cho hỗn hợp sản phẩm thu được lần lượt tác dụng với dung dịch HCl và dung dịch HF, MgO và SiO_2 dư sẽ tan còn lại là silic ở dạng bột "vô định hình". Silic thu được còn chứa nhiều tạp chất, cho kết tinh lại trong những kim loại nóng chảy sẽ được silic tinh thể tinh khiết hơn.

Silic dùng trong kĩ thuật bán dẫn cần phải đặc biệt tinh khiết với hàm lượng tạp chất dưới 10^{-9} % nguyên tử. Silic tinh khiết hóa học được điều chế bằng cách dùng hơi kẽm khử silic tetraclorua ở 1000^oC trong ống thạch anh :



$$SiCl_4 + 2Zn = Si + 2ZnCl_2$$

hoặc nhiệt phân monosilan ở trên 780^oC:



$$SiH_4 = Si + 2H_2$$

Từ silic tinh khiết hóa học, bằng phương pháp nóng chảy vùng người ta thu được silic tinh khiết đặc biệt (đến 99,9999 %), rồi từ silic tinh khiết đặc biệt này, bằng phương pháp nuôi tinh thể, người ta chế được những đơn tinh thể silic dài tới 24*cm* và có đường kính 2*cm*.

Silan

Trong thí nghiệm điều chế silic "vô định hình" nếu lấy thừa magie thì khi chế hóa hỗn hợp sản phẩm của phản ứng với dung dịch HCl người ta sẽ nghe những tiếng nổ lốp đốp và thấy khói trắng bay lên. Hiện tượng đó được giải thích như sau : magie dư đã tác dụng với silic tạo thành magie silixua rồi magie silixua tác dụng với axit giải phóng một hỗn hợp các khí gọi là *silan*. Hỗn hợp silan đó tự bốc cháy trong không khí tạo thành khói trắng và đốt cháy khí hiđro sinh ra bởi tương tác của magie với axit mà gây ra tiếng nổ.

Silan là dãy hợp chất hiđro silixua có cấu tạo phân tử tương tự những hiđro cacbua dãy metan. Chúng có công thức chung là Si_nH_{2n+2}. Hiện nay người ta biết được những silan sau đây : monosilan (SiH_4), đisilan (Si_2H_6), trisilan (Si_3H_8), tetrasilan (Si_4H_{10}), pentasilan (Si_5H_{12}), hexasilan (Si_6H_{14}) trong đó biết kĩ hơn hết là bốn silan đầu.

Tất cả các silan đều không có màu, có mùi đặc trưng và rất độc. Chúng không tan trong nước nhưng tan trong dung môi hữu cơ. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng tăng lên dần theo khối lượng phân tử. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của bốn silan đầu :

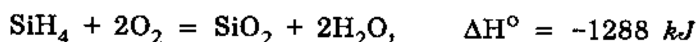
	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
Nđnc., ^oC...	−185	−129	−117	91
Nđs., ^oC...	−112	− 14	53	107

Do năng lượng của các liên kết Si–Si và Si–H bé hơn năng lượng của các liên kết C–C và C–H, các silan kém bền với nhiệt và hoạt động hơn nhiều về mặt hóa học so với hiđro cacbua no. Về những mặt này, silan giống với boran.

Khi đun nóng trong điều kiện thiếu không khí, SiH_4 phân hủy thành Si và H_2 ở 400^oC, Si_2H_6 phân hủy ở 300^oC và các silan khác phân hủy còn dễ dàng hơn.

Các silan tự bốc cháy và gây nổ trong không khí, riêng SiH_4 chỉ bốc cháy trong oxi tinh khiết. Phản ứng cháy của silan tương tự phản ứng cháy của hiđro cacbua, nghĩa là tạo nên SiO_2, H_2O và phát ra nhiều nhiệt.

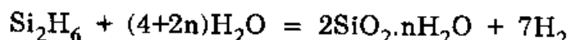
Ví dụ :



$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O, \qquad \Delta H^o = -1288\ kJ$$

Silan không tương tác với nước và axit, nhưng trong nước có dấu vết của ion OH^-, silan bị thủy phân tạo thành SiO_2 và H_2 giống như boran.

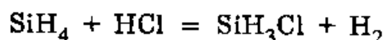
Ví dụ :



$$Si_2H_6 + (4+2n)H_2O = 2SiO_2.nH_2O + 7H_2$$

Silan là chất khử mạnh. Những chất oxi hóa chuyển silan thành SiO_2 và H_2O. Ở nhiệt độ thường, silan tương tác mãnh liệt với halogen và gây nổ. Halogen có thể thế lần lượt hiđro trong silan tạo thành những dẫn xuất thế của silan halogenua giống như phản ứng thế hiđro bằng halogen trong hiđro cacbua no. Khi có mặt $AlCl_3$ làm chất xúc tác, HCl có thể tác dụng với silan tạo nên những dẫn xuất thế.

Ví dụ :

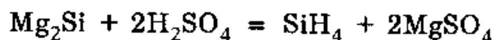


$$SiH_4 + HCl = SiH_3Cl + H_2$$

Người ta đã biết được nhiều dẫn xuất thế khác nhau của silan, trong đó được nghiên cứu nhiều nhất là dẫn xuất thế chứa nhóm SiH_3–, ví dụ như SiH_3HS, $(SiH_3)_2S$, SiH_3CN, SiH_3NCS v.v...

Hỗn hợp silan được điều chế bằng cách cho magie silixua tác dụng với dung dịch axit sunfuric loãng.

Ví dụ :

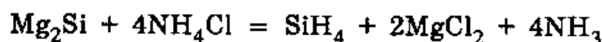


$$Mg_2Si + 2H_2SO_4 = SiH_4 + 2MgSO_4$$

Với hiệu suất của phản ứng là 25%., tương tác của Mg_2Si và H_2SO_4 cho một hỗn hợp có thành phần gần đúng là 40% SiH_4, 30% Si_2H_6, 15% Si_3H_8, 10% Si_4H_{10}, 5% Si_5H_{12} và Si_6H_{14}.

Để nâng cao hơn nữa hiệu suất của phản ứng, cho Mg_2Si tương tác với NH_4Cl ở trong amoniac lỏng.

Ví dụ :



$$Mg_2Si + 4NH_4Cl = SiH_4 + 2MgCl_2 + 4NH_3$$

Để tách riêng từng silan một, người ta hóa lỏng hỗn hợp silan thu được bằng không khí lỏng rồi chưng cất phân đoạn ở trong chân không, trong điều kiện không có không khí và hơi nước hoặc dùng phương pháp sắc kí khí–lỏng.

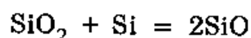
Silic monooxit

Ở trạng thái hơi, *silic monooxit* tồn tại dưới dạng những phân tử SiO riêng rẽ. Khi được làm lạnh nhanh, hơi đó ngưng tụ thành bột mịn màu nâu có cấu tạo polime $(SiO)_n$. Sự polime hóa được thực hiện nhờ liên kết Si – Si. Đime $(SiO)_2$ có cấu hình đường thẳng, trong đó liên kết Si – Si có độ dài ngắn hơn (2,25 Å) so với liên kết trong tinh thể silic (2,35 Å) và có lẽ là liên kết đôi (trong CO có liên kết ba).

Silic monooxit dạng rắn thăng hoa ở 1700°C. Ở trong không khí, nó bị oxi hóa dần nhưng dạng bột mịn có thể tự cháy biến thành SiO_2. Silic monooxit tan dễ trong kiềm

và dung dịch nóng của cacbonat kim loại kiềm tạo thành silicat và giải phóng khí H_2. Silic monooxit cũng tan trong dung dịch HF.

Hơi SiO được tạo nên khi đun nóng hỗn hợp SiO_2 và Si ở 1000 - 1300°C trong chân không :



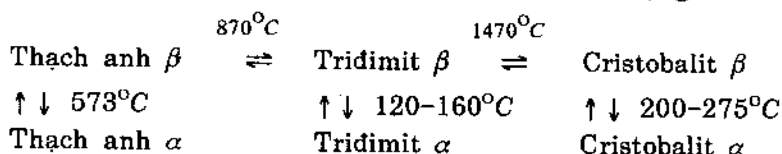
$$SiO_2 + Si = 2SiO$$

hoặc khi dùng khí H_2 hay than khử SiO_2 ở nhiệt độ trên 1000°C.

Silic đioxit

Silic dioxit tuy có công thức phân tử giống với cacbon đioxit nhưng không tồn tại ở dạng từng phân tử riêng rẽ mà dưới dạng tinh thể, nghĩa là một phân tử khổng lồ.

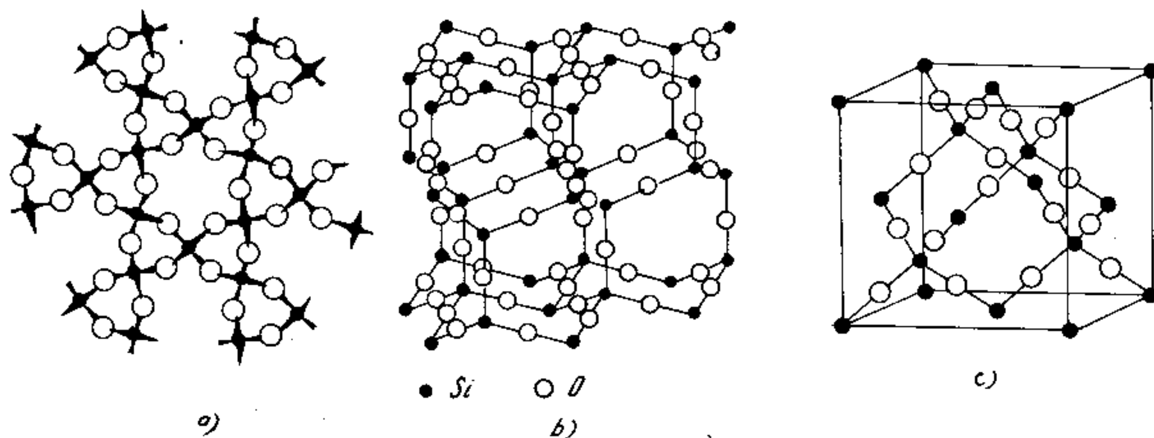
Ba dạng tinh thể của silic đioxit ở áp suất thường là *thạch anh, triđimit* và *cristobalit.* Mỗi một dạng đa hình này lại có hai dạng : dạng α bền ở nhiệt độ thấp và dạng β bền ở nhiệt độ cao. Dưới đây là sơ đồ biến đổi dạng tinh thể của silic đioxit :



Thạch anh β	$\overset{870^oC}{\rightleftharpoons}$	Triđimit β	$\overset{1470^oC}{\rightleftharpoons}$	Cristobalit β
↑↓ 573°C		↑↓ 120–160°C		↑↓ 200–275°C
Thạch anh α		Triđimit α		Cristobalit α

Tất cả những dạng tinh thể này đều bao gồm những nhóm tứ diện SiO_4 nối với nhau qua những nguyên tử O chung. Trong tứ diện SiO_4, nguyên tử Si nằm ở tâm của tứ diện liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử O nằm ở các đỉnh của tứ diện. Như vậy mỗi nguyên tử O liên kết với hai nguyên tử Si ở hai tứ diện khác nhau và tính trung bình cứ trên một nguyên tử Si có hai nguyên tử O và công thức kinh nghiệm của silic đioxit là SiO_2.

Ba dạng đa hình của silic đioxit có cách sắp xếp khác nhau của các nhóm tứ diện SiO_4 ở trong tinh thể. Trong thạch anh, những nhóm tứ diện được sắp xếp sao cho các nguyên tử Si nằm trên một đường xoắn ốc. Nếu chiếu kiến trúc tinh thể của thạch anh β lên trên mặt phẳng đáy của đường xoắn ốc thì được hình 57a. Tùy theo chiều của đường xoắn ốc đó mà có thạch anh quay trái và thạch anh quay phải. Còn trong triđimit, các nguyên tử Si chiếm vị trí của các nguyên tử S và Zn trong mạng lưới vuazit (hình 57b) và trong cristobalit, các nguyên tử Si chiếm vị trí của các nguyên tử S và Zn trong mạng lưới sphalerit (hình 57c) ; liên kết giữa các nguyên tử Si với nhau đều được thực hiện qua nguyên tử O.



Hình 57 – Kiến trúc tinh thể của thạch anh β (a), triđimit β (b) và cristobalit (c)

Tỉ khối của thạch anh là 2,56, của triđimit là 2,3 và của cristobalit là 2,2. Sự khác nhau giữa dạng α và dạng β của mỗi dạng đa hình đó là do sự quay một ít của các tứ diện đối với nhau nhưng cách sắp xếp chung của các tứ diện không biến đổi. Do vậy chúng ta có thể hiểu dễ dàng tại sao sự biến đổi giữa các dạng α và β xẩy ra nhanh chóng và ở nhiệt độ thấp hơn so với sự biến đổi từ dạng đa hình này sang dạng đa hình kia : trường hợp thứ nhất không đòi hỏi sự phá vỡ liên kết còn trường hợp thứ hai đòi hỏi sự phá vỡ và xây dựng lại tất cả các liên kết. Vì quá trình biến đổi dạng đa hình này sang dạng đa hình khác của silic đioxit xẩy ra chậm và cần năng lượng hoạt hóa cao cho nên thạch anh, triđimit và cristobalit đều tồn tại ở trong thiên nhiên mặc dù ở nhiệt độ thường chỉ có thạch anh α là bền nhất và các dạng tinh thể khác chỉ là bền giả.

Ngoài ba dạng tinh thể đa hình trên, ở trong thiên nhiên còn có một số dạng khác nữa của silic đioxit có kiến trúc vi tinh thể. Một trong những dạng đó đã được sử dụng trong thực tế là *mã não*. Mã não là chất rắn, trong suốt, gồm có những vùng có màu sắc khác nhau và rất cứng. Mã não thường được dùng làm cối, chày để nghiền những vật liệu cứng và để làm đồ trang trí.

Opan là một loại đá quý không có kiến trúc tinh thể. Nó gồm những hạt cầu SiO_2 liên kết với nhau tạo nên những lỗ trống chứa không khí, nước hay hơi nước. Do chứa các tạp chất, opan có các màu khác nhau : vàng, nâu, đỏ, lục và đen. Dạng mờ đục có màu trắng sữa nên khoáng vật này có tên gọi là opan (*opal* tiếng Anh có nghĩa là màu trắng đục).

Gần đây người ta chế tạo được hai dạng tinh thể mới của silic đioxit nặng hơn thạch anh là *coesit* (được tạo nên ở áp suất 35000 *atm* và nhiệt độ 250°*C*) và *stishovit* (được tạo nên ở áp suất 120.000 *atm* và nhiệt độ 1300°*C*). Hai dạng này về sau mới được phát hiện ở các thiên thạch. Khi đun nóng ở 1200°*C* (coesit) và 400°*C* (stishovit), chúng biến thành silic đioxit dạng bình thường.

Khi để nguội chậm silic đioxit đã nóng chảy hoặc khi đun nóng bất kì dạng nào của silic đioxit đến nhiệt độ hóa mềm, thu được một vật liệu vô định hình giống như thủy tinh. Những *vật liệu dạng thủy tinh* như vậy, về một số mặt giống với chất rắn và về một số mặt khác giống với chất lỏng. Ở nhiệt độ khá thấp, chẳng hạn như ở nhiệt độ thường, vật liệu dạng thủy tinh tạo nên khối rắn có hình dạng xác định, đôi khi có độ bền cơ học cao, độ cứng lớn v.v... Nhưng ở nhiệt độ cao hơn, vật liệu dạng thủy tinh có tính chất giống như một chất lỏng chậm đông có độ nhớt rất lớn. Khác với dạng tinh thể, chất dạng thủy tinh có tính đẳng hướng và không nóng chảy ở nhiệt độ không đổi mà hóa mềm ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với khi chảy lỏng ra. Bằng phương pháp Rơnghen, người ta xác định được rằng trong trạng thái thủy tinh, mỗi nguyên tử vẫn được bao quanh bởi những nguyên tử khác giống như trong trạng thái tinh thể nhưng những nguyên tử đó sắp xếp một cách hỗn loạn hơn. Một ví dụ cụ thể đã gặp trước đây là trường hợp của B_2O_3. Một số chất khác cũng cho trạng thái thủy tinh là : selen, lưu huỳnh dẻo, berili florua, silic đioxit, gecmani đioxit, điasen trioxit, canxi silicat ($CaSiO_3$), chì silicat ($PbSiO_3$), liti metaborat ($Li_2B_2O_4$), natri tetraborat ($Na_2B_4O_7$) và catmi điphotphat ($Cd_2P_2O_7$).

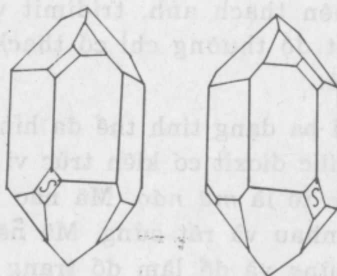
Thạch anh nóng chảy ở 1600 – 1670°*C*. Nhiệt độ nóng chảy của nó không thể xác định chính xác được vì có sự biến hóa một phần sang những dạng đa hình khác với tỉ lệ khác nhau tùy theo điều kiện bên ngoài. Cristobalit nóng chảy ở 1710°*C*. Nhiệt độ sôi của silic đioxit là 2230°*C*.

Thạch anh tinh khiết nhất gặp trong thiên nhiên gồm những tinh thể trong suốt và không màu được gọi là *pha lê thiên nhiên* (Hình 58). Khi có lẫn tạp chất, thạch anh có các mầu khác nhau : hồng, tím, nâu, lục. Những dạng này được coi là đá quý.

Khi chiếu ánh sáng phân cực theo trục chính của tinh thể, thạch anh có khả năng làm quay mặt phẳng của ánh sáng theo hai hướng khác nhau : bên phải hay bên trái.



Hình 58 – Tinh thể pha lê thiên nhiên



Hình 59 – Tinh thể thạch anh quay phải và tinh thể thạch anh quay trái

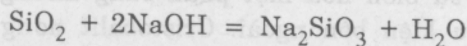
Như vậy thạch anh là chất có *hoạt tính quang học*. Dựa vào hoạt tính này người ta chia thạch anh làm hai dạng : *thạch anh quay phải* và *thạch anh quay trái*. Nhìn bề ngoài, hai dạng tinh thể đó chỉ khác với nhau giống như vật khác với ảnh của vật ở trong gương (Hình 59). Những dạng tinh thể thuộc kiểu như vậy được gọi là *dạng đối quang*.

Ngoài hoạt tính quang học, tinh thể thạch anh còn có *tính áp điện* : khi nén lại hay kéo ra hai bề mặt ngược nhau của một tinh thể sinh ra những điện tích ngược dấu nhau và ngược lại, khi cho một điện trường tác dụng lên tinh thể, kích thước của tinh thể biến đổi.

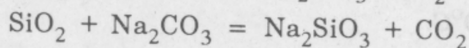
Lợi dụng tính áp điện đó, người ta dùng những tinh thể lớn của thạch anh vào trong các máy phát siêu âm. Khi cho một điện trường biến đổi nhanh tác dụng lên bản thạch anh, bản đó co lại và dãn ra theo chu kì có tần số bằng tần số của điện trường, nhờ đó từ bản thạch anh phát ra môi trường xung quanh những sóng giống với sóng của âm thanh bình thường nhưng có tần số cao hơn nhiều, gọi là *sóng siêu âm*. Sóng siêu âm được dùng để kiểm tra tính đồng nhất của những tấm kim loại dày, chế luyện những vật liệu rất cứng, hàn những kim loại khó hàn, đo độ sâu của biển, phát hiện các đàn cá biển v.v... Gần đây sóng siêu âm còn được dùng để soi chiếu các bộ phận trong cơ thể người giống như tia Rơnghen nhưng an toàn hơn nhiều.

Những tinh thể nhỏ của thạch anh được dùng trong các đầu đọc của máy thu thanh và máy quay đĩa. Khi kim lướt trên đĩa hát, kim sẽ truyền dao động cơ học (gây nên bởi những dấu vết âm ở trên đĩa) đến tinh thể thạch anh. Tinh thể có tính áp điện nên biến được dao động cơ học thành dao động điện, những dao động điện năng nhờ một sơ đồ điện riêng được truyền đến loa phóng thanh.

Về mặt hóa học, silic đioxit rất trơ. Nó không tác dụng với oxi, clo, brom và các axit kể cả khi đun nóng. Nó chỉ tác dụng với F_2 và HF ở điều kiện thường. Nó còn tan trong kiềm hay cacbonat kim loại kiềm nóng chảy :



$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$



$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

Những phản ứng này cũng xẩy ra chậm ở trong dung dịch đun sôi khi silic đioxit ở dạng bột mịn.

Thạch anh thuộc loại khoáng vật hết sức phổ biến. Người ta thường gặp những tinh thể thạch anh lớn và phát triển rất hoàn hảo. Có tinh thể nặng đến 70 tấn. Tinh thể thạch anh tinh khiết được dùng để làm thấu kính và lăng kính. Đá *quaczit* và *cát* là loại thạch anh kém tinh khiết hơn. Cát thạch anh là sản phẩm chủ yếu của sự phân hủy các nham thạch dưới tác dụng lâu đời của khí CO_2 và nước (xem mục cao lanh). Lượng cát rất lớn được dùng làm vật liệu xây dựng cùng với vôi và xi măng. Ngoài ra cát cũng là nguyên liệu để làm xi măng. Cát thạch anh tinh khiết được dùng để chế thủy tinh, sứ. Dọc theo bờ biển miền Trung nước ta có rất nhiều loại cát trắng này để nấu thủy tinh.

Trong phòng thí nghiệm, ngoài những dụng cụ bằng thủy tinh người ta còn dùng những dụng cụ như chén, bát, ống thử, ống, thuyền làm bằng thạch anh (hay còn gọi là *thủy tinh thạch anh*). Ưu điểm nổi bật của thủy tinh thạch anh là có hệ số dãn nở rất bé và hầu như không thay đổi theo nhiệt độ nên chịu được sự thay đổi nhiệt độ rất đột ngột. Loại thủy tinh này hầu như không ngăn giữ tia tử ngoại nên được dùng trong các máy phát tia tử ngoại.

Trước đây 30 năm, 80 - 85% nhu cầu về thạch anh được thỏa mãn bằng nguồn thiên nhiên, ngày nay 80% nhu cầu đó là thạch anh điều chế nhân tạo. Những đơn tinh thể lớn của thạch anh tinh khiết được điều chế bằng cách nuôi nhân tạo.

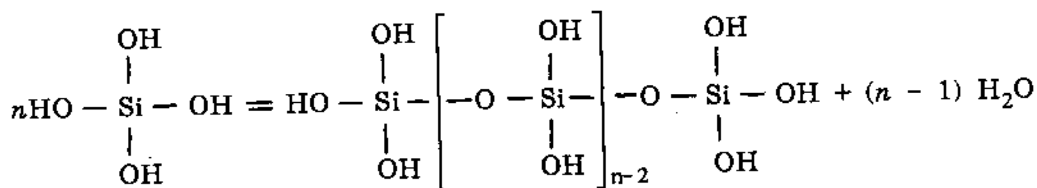
Ở trong phòng thí nghiệm, silic đioxit vô định hình ở dạng bột trắng có thể điều chế bằng cách nung nóng kết tủa axit silixic.

Sợi cáp quang hay còn gọi là sợi quang học được làm bằng thủy tinh thạch anh rất tinh khiết. Những tạp chất như canxi và sắt chỉ chiếm dưới một phần chục tỉ. Loại thủy tinh này được điều chế bằng tác dụng ở trong pha khí của O_2 với $SiCl_4$ hết sức tinh khiết. Để sợi cáp quang có thể truyền ánh sáng và các dạng năng lượng khác đi rất xa mà cường độ không giảm, người ta mạ sợi thủy tinh thạch anh bằng màng rất mỏng silicon hay polime hữu cơ có chỉ số khúc xạ bé đến mức không cho ánh sáng thoát ra. Sợi cáp quang được dùng để truyền chương trình truyền hình, tín hiệu điện thoại và tín hiệu máy tính. Một cặp sợi cáp quang mảnh bằng sợi tóc người có thể truyền được 10.000 cuộc nói chuyện điện thoại trong cùng một lúc. Trong các máy nội soi ở bệnh viện, bác sĩ có thể quan sát phía bên trong của các cơ quan con người nhờ ánh sáng truyền bằng sợi cáp quang. Những thiết bị tương tự có những bó sợi cáp quang được kĩ sư dùng để kiểm tra lò phản ứng hạt nhân và động cơ máy bay...

Axit silixic

Cấu tạo phân tử của axit silixic chưa được xác định. Nó có thể ứng với hai công thức H_4SiO_4 (*axit orthosilixic*) và H_2SiO_3 (*axit metasilixic*). Trước kia người ta thường hay dùng công thức thứ hai vì nó giống với công thức của axit cacbonic. Thực ra công thức đó là không đáng tin cậy vì thực tế ion đơn giản SiO_3^{2-} không tồn tại mà ngược lại ion SiO_4^{4-} có rất phổ biến. Ngoài ra trong mọi hợp chất của silic với oxi, silic luôn luôn có số phối trí bằng 4 chứ không bằng 3. Bởi vậy có lẽ công thức H_4SiO_4 ngày nay được công nhận là đáng tin cậy hơn.

Axit silixic có thể tồn tại dưới dạng đơn phân tử tự do H_4SiO_4 ở trong dung dịch, nhưng những phân tử đó dễ ngưng tụ với nhau mất bớt nước tạo thành những hạt lớn hơn của dung dịch keo (sol) :



Dung dịch keo của axit silixic là một chất lỏng trong suốt đặc biệt, dùng kính hiển vi cũng không thể phát hiện được hạt keo. Nhưng dung dịch keo này chỉ tồn tại trong một thời gian nhất định vì ở trong đó phản ứng ngưng tụ vẫn tiếp diễn. Những nhóm OH nằm ở giữa các mạch có thể tương tác với nhau để tạo nên những phân tử ba chiều lớn hơn, chứa ít nước hơn và có mạch nhánh. Khi kích thước của những hạt keo vượt một giới hạn nào đó, dung dịch keo đông tụ. Tùy theo những điều kiện xảy ra của quá trình đông tụ đó, axit silixic hoặc lắng xuống dưới dạng kết tủa thô, không tan, có công thức chung là $SiO_2.nH_2O$ hoặc đông lại thành khối trông giống như thạch gọi là *gel*. Quá trình ngưng tụ trên đây tiếp tục xảy ra cho đến khi tạo nên sản phẩm cuối cùng là SiO_2 vô định hình.

Gel axit silixic, sau khi được sấy khô ở trong không khí, trở thành một vật liệu xốp gọi là *silicagel*. Do có tổng bề mặt bên trong rất lớn, silicagel có khả năng hấp phụ lớn. Nghiên cứu một silicagel có thành phần $SiO_2.H_2O$ bằng phương pháp phổ hồng ngoại, nhận thấy 19% hàm lượng H_2O ở trong đó được liên kết hóa học còn 80% nữa ở trạng thái được hấp phụ. Trong thực tế người ta dùng silicagel để hút ẩm, làm khô các khí và kéo các chất dễ bay hơi ra khỏi các khí. Những hạt silicagel đã hút ẩm được sấy khô để dùng lại.

Axit silixic là axit rất yếu, hằng số phân li nấc thứ nhất vào khoảng 10^{-10}. Bởi vậy axit đó rất dễ tạo nên khi cho muối natrisilicat tác dụng với axit, kể cả axit rất yếu như axit cacbonic, hoặc khi thủy phân hợp chất của silic như SiH_4, $SiCl_4$.

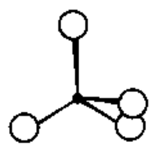
Silicat

Silicat là muối của axit silixic. Silicat kim loại kiềm được tạo nên khi nấu chảy thạch anh trong hiđroxit hay cacbonat kim loại kiềm. Chúng trong suốt giống như thủy tinh, không tan trong nước lạnh nhưng tan trong nước nóng nên gọi là *thủy tinh tan*. Dung dịch càng nhớt khi nồng độ của thủy tinh tan càng cao. Dung dịch đậm đặc của natri silicat được gọi là *thủy tinh lỏng*. Nó được dùng để tẩm vải và gỗ làm cho những vật liệu này không cháy, dùng làm hồ dán đồ thủy tinh và đồ sứ và dùng để bảo quản trứng. Ở trong dung dịch, silicat kim loại kiềm bị thủy phân cho phản ứng kiềm. Khi tác dụng với axit, dù là axit rất yếu, chúng giải phóng dễ dàng axit silixic dưới dạng kết tủa.

Silicat của các kim loại khác được tạo nên khi nấu chảy thạch anh với oxit kim loại tương ứng. Chúng không tan trong nước. Một số bị axit mạnh phân hủy giải phóng axit silixic, còn các silicat khác chỉ chuyển sang dạng tan được khi nấu chảy với cacbonat kim loại kiềm.

Silicat thiên nhiên đứng hàng đầu trong các loại khoáng vật : chúng có đến hàng trăm chất và chiếm phần lớn khối lượng của vỏ Trái Đất. Những khoáng vật silicat không có màu đặc trưng. Nhiều khoáng vật ở dạng trong suốt, cứng, khó nóng chảy và bề ngoài trông giống đá.

Nghiên cứu cấu trúc tinh thể của các silicat thiên nhiên và một số silicat nhân tạo bằng phương pháp nhiễu xạ tia Rơnghen, nhận thấy tất cả mọi silicat đều được cấu tạo nên từ những đơn vị kiến trúc chung là nhóm tứ diện đều SiO_4 :



Qua những nguyên tử O chung, những nhóm tứ diện đó liên kết với nhau tạo thành mạch thẳng, mạch vòng, lớp hoặc mạng lưới.

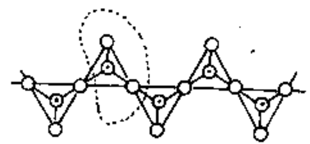
Dựa vào đặc điểm kiến trúc đó, người ta phân chia silicat ra làm các nhóm : orthosilicat, silicat mạch thẳng, silicat mạch vòng, silicat lớp và silicat mạng lưới.

Orthosilicat chứa anion đơn SiO_4^{4-}. Trong những silicat này, cation kim loại được phối trí bởi những nguyên tử O và tùy theo số phối trí của cation mà tạo nên những kiến trúc khác nhau. Trong mạng lưới tinh thể của phenakit (Be_2SiO_4) và vilemit (Zn_2SiO_4), cation kim loại có số phối trí 4. Trong những khoáng vật kiểu M_2SiO_4 (ở đây M là Mg, Mn...), cation có số phối trí 6 và trong zicon ($Zr\ SiO_4$), ziriconi có số phối trí 8. Tuy liên kết M–O có tính ion hơn liên kết Si–O nhưng chắc chắn có một mức độ nhất định tính cộng hóa trị. Bởi vậy những orthosilicat này không thể coi là hợp chất ion $M_2^{2+}SiO_4^{4-}$.

Silicat mạch thẳng gồm có hai loại :

silicat mạch đơn chứa anion $(SiO_3^{2-})_n$ và silicat mạch kép chứa anion $(Si_4O_{11}^{6-})_n$.

Anion $(SiO_3^{2-})_n$ được tạo nên bởi các nhóm tứ diện SiO_4 liên kết với nhau qua nguyên tử O chung tạo thành mạch thẳng :

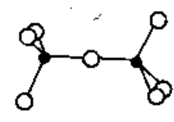


anion $(SiO_3^{2-})_n$

Trong mạch thẳng đó, trừ nhóm ở hai đầu mạch, mỗi nhóm tứ diện SiO_4 có hai nguyên tử O chung. Những mạch $(SiO_3^{2-})_n$ liên kết với nhau bằng các cation kim loại.

Những metasilicat tổng hợp như Na_2SiO_3 và Li_2SiO_3 và những khoáng vật loại piroxen như enstatit ($MgSiO_3$), điopxit [$CaMg(SiO_3)_2$] và spođumen [$LiAl(SiO_3)_2$] thuộc nhóm silicat mạch đơn.

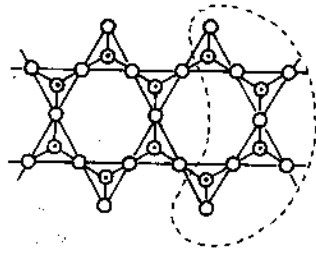
Anion ngắn nhất có cấu tạo tương tự anion $(SiO_3^{2-})_n$ là anion đisilicat $Si_2O_7^{6-}$ (hay còn gọi là pirosilicat) :



anion $Si_2O_7^{2-}$

Bởi vậy những khoáng vật như tocveitit ($Sc_2Si_2O_7$) và hemimophit [$Zn_3(Si_2O_7).Zn(OH)_2$] cũng thuộc nhóm silicat mạch đơn.

Anion $(Si_4O_{11}^{6-})_n$ được tạo nên bởi sự liên kết giữa hai mạch đơn qua những nguyên tử O chung :



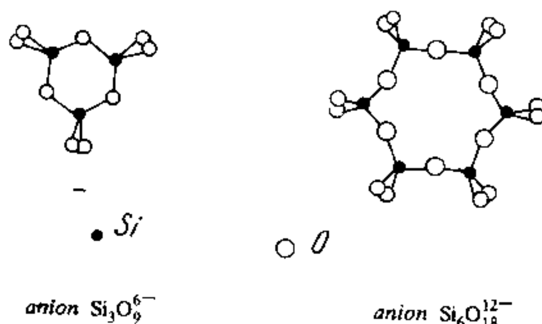
anion $(Si_4O_{11}^{6-})_n$

Như vậy trong mạch kép, một số nhóm tứ diện SiO_4 có đến ba nguyên tử O chung. Thuộc nhóm silicat mạch kép là các khoáng vật loại amphibon như tremolit [$Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$] antophilit [$Mg_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$] và *amiăng* [$Mg_6(Si_4O_{11})(OH)_6.H_2O$]. Khác với piroxen, trong

amphibon thường có các nhóm OH^-. Nhưng kiến trúc của amphibon tương tự kiến trúc của piroxen, nghĩa là những mạch kép cũng liên kết với nhau bằng các cation kim loại. Chính vì vậy trong piroxen cũng như trong amphibon thường có những cation kim loại khác nhau.

Liên kết trong các mạch $(SiO_3^{2-})_n$ và $(Si_4O_{11}^{6-})_n$ là rất bền nhưng liên kết giữa các mạch đó với nhau lại tương đối yếu cho nên những khoáng vật thuộc nhóm silicat mạch thẳng dễ tách ra theo hướng song song với mạch, nghĩa là chúng có cấu tạo sợi.

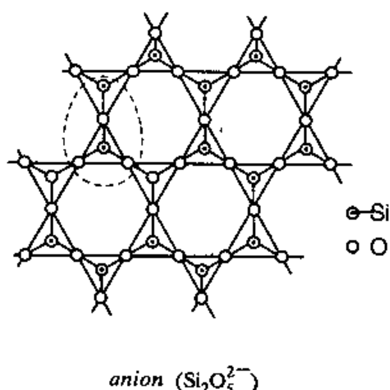
Silicat mạch vòng chứa anion $Si_3O_9^{6-}$ và anion $Si_6O_{18}^{12-}$, được tạo nên nhờ các nhóm tứ diện SiO_4 liên kết với nhau qua nguyên tử O chung tạo thành vòng kín :



anion $Si_3O_9^{6-}$ *anion* $Si_6O_{18}^{12-}$

Khoáng vật benitoit ($BaTiS_3O_9$) chứa anion $Si_3O_9^{6-}$ và khoáng vật berin ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) là thuộc nhóm silicat mạch vòng.

Silicat lớp chứa anion $(Si_2O_5^{2-})_n$, được tạo nên nhờ các nhóm tứ diện SiO_4 liên kết với nhau theo hai chiều tạo thành lớp :



anion $(Si_2O_5^{2-})$

Trong lớp, mỗi nhóm tứ diện SiO_4 liên kết với ba nhóm tứ diện xung quanh ba nguyên tử O chung.

Đá tan $[Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2]$, *caolinit* $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, *mica* $[KAl_2Si_3O_{10}(OH)_2]$ thuộc nhóm silicat lớp. Trong đá tan và caolinit các lớp đều trung hòa về điện nên lớp này là riêng rẽ đối với lớp kia. Các lớp đó dễ trượt lên nhau làm cho những khoáng vật này mềm, dễ bóc lớp và khi sờ vào ta cảm thấy nhờn ở ngón tay.

Đá tan và caolinit là những *silicat đơn* vì chúng được tạo nên hoàn toàn bởi các nhóm tứ diện SiO_4, còn mica là *alumosilicat (silicat kép)* vì trong đó một phần các nhóm tứ diện SiO_4 được thay thế bằng những nhóm tứ diện AlO_4. Nhôm có hóa trị thấp hơn silic cho nên trong các alumosilicat, ngoài nhôm và silic còn có những cation kim loại khác nữa, thường là cation kim loại kiềm và kiềm thổ. Trong mica, những lớp alumosilicat mang điện tích âm, chúng liên kết với nhau nhờ những cation K^+ nằm giữa các lớp. Lực tĩnh điện giữa lớp tích điện âm và cation tích điện dương làm cho mica cứng hơn đá tan và caolinit. Tuy nhiên mica vẫn giữ kiến trúc lớp rõ rệt cho nên dễ bóc thành những lớp rất mỏng. Trong thực tế người ta thường dùng những lớp mica trong suốt để làm cửa của các lò đốt hay lò sấy và làm tấm cách điện trong các thiết bị máy móc. Nước ta có những mỏ mica lớn ở La Phù (Vĩnh Phú) và Lao Cai.

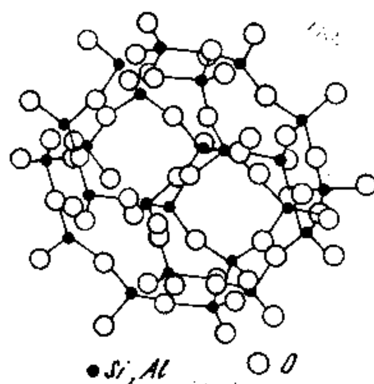
Silicat mạng lưới có kiến trúc tương tự thạch anh, mỗi một tứ diện SiO_4 liên kết với bốn tứ diện bao quanh đưa đến thành phần $(SiO_2)_n$, nhưng ở đây một số nguyên tử

Si được thay bằng nguyên tử Al tạo thành alumosilicat với khung chung là $[(Si, Al)O_2]$. Khung này tích điện âm nên cần có một số cation kim loại để trung hòa điện tích. Khác với trường hợp mica, các cation kim loại ở đây được phân bố đều ở trong khung đó.

Thuộc nhóm alumosilicat mạng lưới là những khoáng vật loại phenspat, các zeolit và các untramarin. *Phenspat* là những đá phún trào, chúng chiếm hơn một nửa khối lượng của vỏ Trái Đất. Những đại diện chính của khoáng vật loại phenspat là : orthoclazơ ($KAlSi_3O_8$), anbit ($NaAlSi_3O_8$), trong đó một phần tư số nhóm tứ diện SiO_4 được thay thế bằng nhóm tứ diện AlO_4 nên công thức được viết là (K, Na) $[(AlO_2)(SiO_2)_3]$ còn trong anotit ($CaAl_2Si_2O_8$), số nhóm tứ diện AlO_4 và SiO_4 bằng nhau nên công thức của chúng có thể viết là $Ca[(AlO_2)_2(SiO_2)_2]$. Nước ta có những mỏ phenspat lớn ở Thạch Khoáng (Vĩnh Phú) và Yên Bái.

Các *untramarin* là những alumosilicat có màu thẫm hoặc không có màu. Trong mạng lưới tinh thể của chúng còn có thêm những anion phụ khác như Cl^-, SO_4^{2-}, S^{2-}, do đó số cation tăng lên. Untramarin có màu xanh thẫm đã được tổng hợp khi nấu chảy hỗn hợp đất sét, sođa và lưu huỳnh ; nguyên nhân gây ra màu ở đây có lẽ là do ion S^{2-}.

Zeolit là alumosilicat mạng lưới quan trọng nhất đối với thực tế. Có nhiều zeolit thiên nhiên, một số zeolit đó đã được tổng hợp nhân tạo và ngoài ra còn có hàng chục zeolit tổng hợp không có ở trong thiên nhiên. Chúng có công thức chung là $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$, trong đó n là điện tích của cation kim loại M^{n+}, thường là Na^+, K^+ hay Ca^{2+} và z là số phân tử nước kết tinh. Khác với phenspat, zeolit có kiến trúc xốp hơn : những nhóm tứ diện SiO_4 và AlO_4 được sắp xếp như thế nào để tạo nên những lỗ trống tương đối rộng (Hình 60), trong đó không những có ion dương mà có cả những phân tử H_2O nữa. Khi nung zeolit đến 350°C ở trong chân không, hầu hết những phân tử H_2O đó thoát ra mà không làm biến đổi kiến trúc tinh thể. Kết quả là zeolit khan có khả năng hấp thu và giữ lại những phân tử có thể chui lọt các lỗ trống, nghĩa là có khả năng hấp phụ chọn lọc. Như vậy zeolit có vai trò của một *rây phân tử*. Ví dụ zeolit với kích thước của lỗ là 3,5Å có thể hấp phụ H_2, O_2 và N_2 nhưng thực tế không hấp phụ Ar và CH_4. Những năm gần đây người ta dùng rây phân tử đó để làm khô một số khí và chất lỏng.



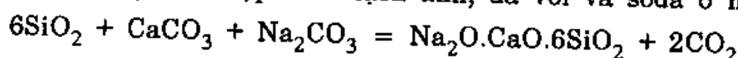
Hình 60 – Kiến trúc tinh thể của một loại zeolit

Rây phân tử cũng được dùng để tách phần izooctan (có chất lượng tốt) của etxăng ra khỏi phần octan (làm giảm chất lượng của nhiên liệu). Mặt khác zeolit còn có khả năng trao đổi những cation cho nên chính zeolit thiên nhiên là những chất trao đổi ion lần đầu tiên đã được dùng để làm mềm nước.

Ngày nay cạnh tranh với zeolit là những nhựa ionit có khả năng trao đổi hoặc cation hoặc anion.

Thủy tinh

Thủy tinh loại thường là hỗn hợp của natri silicat và canxi silicat, có thành phần gần đúng là $Na_2O.CaO.6SiO_2$. Thủy tinh này được dùng để làm chai lọ và kính cửa. Nó được tạo nên khi nấu chảy hỗn hợp cát thạch anh, đá vôi và sođa ở nhiệt độ 1400°C :



$$6SiO_2 + CaCO_3 + Na_2CO_3 = Na_2O.CaO.6SiO_2 + 2CO_2$$

Ngày nay quá trình nấu chảy được thực hiện ở trong lò bể, xây bằng gạch chịu lửa và được đốt nóng bằng khí than nước hoặc khí hỗn hợp.

Thủy tinh là chất "vô định hình", khi đun nóng nó mềm dần rồi mới nóng chảy cho nên từ thủy tinh người ta có thể tạo ra các đồ có hình thù rất khác nhau theo cách thổi, ép hoặc cán.

Thủy tinh loại thường có màu xanh lục gây nên bởi sắt (II) silicat. Muốn làm mất màu xanh lục đó, cho thêm vào nguyên liệu nấu thủy tinh một ít MnO_2. Sắt (II) silicat bị MnO_2 oxi hóa thành sắt (III) silicat có màu vàng ; màu vàng này là màu phụ đối với màu tím gây nên bởi mangan (III) silicat cùng được tạo nên. Cho thêm selen vào thủy tinh cũng có thể làm mất màu xanh lục của sắt (II) silicat vì màu hồng của dung dịch selen trong thủy tinh là màu phụ đối với màu xanh lục.

Thay natri ở trong thủy tinh loại thường bằng kali, sẽ được thủy tinh kali có nhiệt độ hóa mềm và nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Loại thủy tinh này dùng để làm những dụng cụ trong phòng thí nghiệm như ống thử, cốc, bình cầu, ống đong v.v...

Thay canxi ở trong thủy tinh kali bằng chì, sẽ được thủy tinh chì trong suốt và dễ nóng chảy hơn gọi là *thủy tinh pha lê*. Loại thủy tinh chứa nhiều chì hơn được dùng để làm lăng kính và thấu kính. Loại thủy tinh chứa rất nhiều chì có độ trong suốt như kim cương nên được dùng để làm đồ trang sức (mặt ngọc).

Thủy tinh loại thường là không bền với nước. Khi nghiền nhỏ với nước, thủy tinh thường cho môi trường kiềm. Thủy tinh thường bị dung dịch kiềm ăn mòn mạnh. Để tăng tính chịu nhiệt và tính bền hóa học người ta giảm bớt lượng kim loại kiềm và kiềm thổ trong thủy tinh và thay bo và nhôm vào. Hai loại thủy tinh có tiếng trên thế giới để làm dụng cụ loại tốt ở trong phòng thí nghiệm hóa học là *thủy tinh Iena* (Đức) và *thủy tinh Pirec* (Pháp). Chúng có thành phần % như sau :

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	B_2O_3
Thủy tinh Iena ...	75,0	6,8	0,4	1,1	5,7	0,1	7,5
Thủy tinh Pirec...	80,9	4,5	0,1	0,1	2,3	0,1	12,0

Thủy tinh Iena và thủy tinh Pirec đều rất bền với nước, axit và có hệ số nở nhiệt tương đối bé. Nhờ có hệ số nở nhiệt bé, những bình bằng thủy tinh Iena và Pirec có thể đun nóng trực tiếp trên ngọn lửa đèn khí. Thủy tinh Pirec bền cơ học và bền hóa học hơn thủy tinh Iena, nhưng kém bền đối với kiềm. Những bình cỡ lớn dùng để thực hiện các quá trình hóa học trong công nghiệp cũng được làm bằng thủy tinh Pirec hay thủy tinh Iena.

Muốn làm cho thủy tinh có những màu sắc khác nhau, người ta cho thêm vào nguyên liệu một số oxit kim loại. Oxit này sẽ tạo nên những silicat kim loại có màu, ví dụ như coban (II) oxit (CoO) cho màu xanh thẫm, niken oxit (NiO) cho màu nâu hoặc tím, đồng oxit (CuO) hay crom (III) oxit (Cr_2O_3) cho màu lục. Vàng hay đồng kim loại khi cho vào thủy tinh sẽ ở dạng những hạt keo làm cho thủy tinh có màu đỏ chói.

Ngoài rất nhiều đồ dùng quen thuộc trong đời sống được làm bằng thủy tinh, một lượng lớn thủy tinh được dùng trong ngành xây dựng. *Sợi thủy tinh* rất mảnh trộn với chất dẻo được dùng để làm vỏ của xuồng và tàu, làm thân ô tô, bể bơi. Sợi thủy tinh được dệt thành loại vải chịu lửa. *Bông thủy tinh* là vật liệu cách nhiệt và cách âm rất tốt.

Nhược điểm lớn của thủy tinh là dòn và dễ vỡ. Những năm gần đây người ta đã làm tăng được độ bền của thủy tinh nhờ tạo nên cho nó một kiến trúc tinh thể. Cho

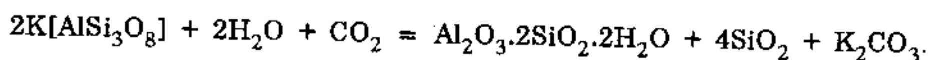
những kim loại như Au, Ag, Pt và một vài hợp chất của kim loại chuyển tiếp vào thủy tinh nóng chảy để làm chất xúc tác và trung tâm kết tinh, người ta thu được một vật liệu gồm những tinh thể rất bé gọi là *thủy tinh tinh thể* hay là *xitan*. Ưu điểm của xitan là bền gấp năm lần thủy tinh, bền gần bằng gang nên là vật liệu rất tốt để làm các ống dẫn và máy trong công nghiệp hóa học.

Đồ gốm

Nguyên liệu chủ yếu để làm đồ gốm là đất sét và cao lanh.

Đất sét là sản phẩm phân hủy của các silicat thiên nhiên dưới tác dụng của những tác nhân khí quyển, chủ yếu là nước và khí cacbonic. Nó gồm chủ yếu các khoáng sét như caolinit ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$), montmorilonit ($AlSi_2O_5(OH).xH_2O$) và galoazit ($Al_2O_3.2SiO_2.4H_2O$) và các tạp chất như cát, oxit sắt v.v...

Cao lanh gồm chủ yếu caolinit và được tạo nên do quá trình phong hóa của phenspat orthoclazơ :



$$2K[AlSi_3O_8] + 2H_2O + CO_2 = Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + 4SiO_2 + K_2CO_3.$$

Đất sét thường có màu từ xám xanh (gây nên bởi các hợp chất hữu cơ) đến nâu (gây nên bởi oxit sắt). Có loại đất sét có màu trắng. Một số loại đất sét khác có màu đậm gây nên bởi các oxit của sắt và mangan, được dùng để làm chất màu vô cơ, ví dụ như son chẳng hạn.

Cao lanh tinh khiết có màu trắng, sờ thấy mịn. Đất sét dùng để làm đồ gốm khác với cao lanh ở chỗ dẻo và chứa nhiều tạp chất hơn, khi nhào trộn với nước, đất sét tạo thành khối nhão dễ tạo hình và hình được giữ nguyên sau khi sấy khô. Loại đất sét có nhiệt độ nóng chảy trên 1650^oC gọi là *đất sét chịu lửa*.

Nước ta có mỏ cao lanh ở Bích Nhôi và Tứ Lạc (Hải Dương), mỏ đất sét chịu lửa ở Trúc Thôn (Hải Dương), Thị Cầu, Thượng Cát (Hà Bắc) và Tuyên Quang.

Quá trình sản xuất đồ gốm bao gồm các giai đoạn như sau :

Tinh chế đất sét hay cao lanh (nếu cần), làm hỗn hợp nguyên liệu, tạo hình bằng một trong các phương pháp nặn, ép và đúc, làm khô bằng cách phơi khô rồi sấy, nung ở nhiệt độ cao, tráng men, trang trí (nếu cần) và nung lại sau khi đã tráng men.

Gạch và ngói được làm từ đất sét loại thường trộn với một ít cát. Sau khi nung, gạch và ngói thường có màu đỏ gây nên bởi oxit sắt ở trong đất sét. Vì được nung ở nhiệt độ không cao lắm nên gạch và ngói đều xốp. Loại gạch được nung ở nhiệt độ cao hơn thì rắn chắc gọi là *clinke*. Nó có thể chịu được axit.

Gạch chịu lửa chịu được nhiệt độ ít nhất là 1600^oC. Có hai loại gạch chịu lửa thường dùng là gạch samôt và gạch đinat. Gạch *samôt* thường làm từ đất sét chịu lửa. Nung trước đất sét chịu lửa, nghiền sơ, trộn với đất sét dẻo và nước, đóng viên, sấy khô và nung lại ở 1450^oC. Gạch samôt chứa 42 - 50% Al_2O_3 và 50 - 54% SiO_2. Gạch samôt được dùng để lót lò, xây lò cho nồi hơi. Gạch *dinat* được làm từ hỗn hợp của vôi và đá quaczit (chứa 90 - 97%SiO_2) nung ở 1400^oC. Nó chứa 2 - 4% CaO và 95 - 96% SiO_2. Gạch đinat chịu được nhiệt độ cao hơn (nóng chảy ở 1700 - 1750^oC) được dùng để lót lò cốc, lò thủy tinh và lò luyện thép. Gạch đinat cũng bền đối với axit, trước kia được dùng để làm những cái đệm ở trong phòng chì điều chế axit sunfuric.

Cơ sở sản xuất gạch chịu lửa lớn ở nước ta là nhà máy gạch Cầu Đuống, phân xưởng gạch chịu lửa ở Khu Liên hợp gang thép Thái Nguyên

Sành là vật liệu cứng, thép không vạch được nó, thường có màu xám, vàng hoặc nâu. Sành gõ kêu và rất bền với hóa chất. Những đồ bằng sành được làm từ đất sét

và nung ở nhiệt độ khoảng 1200–1300^oC. Mặt ngoài của sành là lớp men muối mỏng tạo nên cho muối ăn được ném vào lò trong khi nung đồ sành. Các bình, lọ, chum vại dùng trong gia đình cũng như các bình chứa và ống dẫn dùng trong công nghiệp đều được làm bằng sành.

Sứ cũng là vật liệu cứng, xốp, có màu trắng, gõ kêu và bền với hóa chất. Sứ có nhiều loại : *sứ dân dụng* dùng để làm chén, bát, bình và lọ ở trong gia đình ; *sứ cách điện* dùng trong công nghiệp điện ; *sứ hóa học* dùng để làm những dụng cụ phòng thí nghiệm và một số bộ phận thiết bị trong công nghiệp hóa học. Nguyên liệu để làm sứ là cao lanh, phenspat và thạch anh. Cao lanh cần được tinh chế trước để loại hết tạp chất, nhất là hợp chất của sắt. Những đồ bằng sứ sau khi đã được tạo hình và sấy khô thường được nung hai lần : lần thứ nhất ở nhiệt độ 1000^oC rồi tráng men và trang trí (khi cần), lần thứ hai nung kĩ trong lò hầm ở nhiệt độ 1400–1450^oC.

Men về thành phần chủ yếu giống với sứ nhưng dễ nóng chảy hơn. Nguyên liệu để chế men là cao lanh, phenspat, thạch anh, oxit chì (PbO hay Pb_3O_4) và oxit tạo màu nếu cần. Gần đây người ta dùng $SrCO_3$ và SrO để thay oxit của chì, ngoài những phẩm chất cũ, men còn tỏ ra bền hơn với hóa chất. Người ta nấu chảy hỗn hợp của những nguyên liệu đó thành thủy tinh rồi nghiền nhỏ với nước thành một huyền phù. Khi nhúng sản phẩm vào huyền phù men, bề mặt sản phẩm được phủ một lớp men mỏng và mịn. Sấy khô và nung sản phẩm ở nhiệt độ thích hợp đủ để cho men nóng chảy thành lớp thủy tinh bao bọc kín bề mặt của sản phẩm. Men có hai loại : men trong suốt và men mờ. *Men trong suốt* dùng để phủ ngoài các đồ gốm như sứ. *Men mờ* khác với men trong suốt ở chỗ trong thành phần có thêm thiếc đioxit (SnO_2) là chất làm cho men trở nên đục. Men mờ được dùng để phủ ngoài đồ sắt. Loại men này thường phải tráng hai ba lớp. Sở dĩ như vậy là vì khi tiếp xúc với sắt, thiếc đioxit ở trong men đã oxi hóa cacbon ở trong sắt tạo thành khí CO làm cho lớp men thứ nhất trở nên xẩn xùi vì có bọt khí. Muốn làm cho lớp men được bóng đẹp cần phải tráng thêm vài lớp nữa ở ngoài. Dù là men trong suốt hay men mờ, tác dụng chính của men là làm cho các sản phẩm chịu được hóa chất, nâng cao tính chất cơ lí và tính cách điện, làm cho bụi bặm không bám vào sản phẩm và vẻ đẹp của sản phẩm tăng lên.

Những vật liệu gốm khác

Những vật liệu thường ngày như gạch, ngói, sành, sứ, thủy tinh được gọi là *gốm dân dụng*.

Ngoài những gốm silicat đó còn có gốm oxit, gốm cacbua, gốm nitrua và gốm aluminat. Những vật liệu gốm được dùng để thay thế những vật liệu kĩ thuật như kim loại, gỗ và chất dẻo, được gọi là *gốm kĩ thuật*.

Vật liệu gốm có những đặc tính có ích như chịu nhiệt, chịu ăn mòn, chịu mài mòn, không bị biến dạng khi nén và nhẹ hơn những kim loại chịu nhiệt độ cao. Nhược điểm duy nhất của gốm là dòn. Bởi vậy người ta thường xuyên cải tiến kĩ thuật gia công gốm để nâng cao chất lượng.

Một số gốm đã được sử dụng để thay thế kim loại trong máy bay, tên lửa và tàu vũ trụ. Gốm có vai trò quan trọng trong công nghiệp điện tử. Những chất bán dẫn thường được lắp trên nền gốm oxit.

Chất lượng của gốm được tăng lên nhiều khi được hỗn hợp với một vài vật liệu khác. Những vật liệu hỗn hợp như vậy được gọi là *gốm composit*. Gốm composit tốt nhất là hỗn hợp của gốm sợi với vật liệu gốm khác. Ví dụ như gốm composit chế từ SiC sợi và gốm nhôm oxit là rất cứng, có thể cắt được thép và những hợp kim cứng của niken.

Năm 1986 hai nhà khoa học Thụy Sĩ là Betno (G. Bednorz) và Muyle (A. Muller) đã phát hiện được tính siêu dẫn ở –250^oC của một gốm oxit chứa La, Ba và Cu. Phát minh

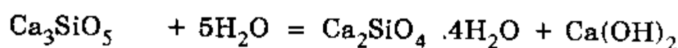
của *gốm siêu dẫn* đầu tiên này đã được tặng giải thưởng Noben năm 1987 về vật lí. Phát minh này thúc đẩy việc chế những vật liệu *gốm siêu dẫn ở nhiệt độ cao*. Đến nay người ta đã chế được hơn 12 loại gốm oxit có tính siêu dẫn ở nhiệt độ vào khoảng − 150°C, cao hơn nhiệt độ hóa lỏng của N_2.

Xi măng

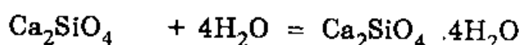
Có nhiều loại xi măng, thông dụng hơn hết là xi măng Pooclăng.

Xi măng Pooclăng là vật liệu ở dạng bột mịn màu lục xám, gồm chủ yếu canxi aluminat $[Ca_3(AlO_3)_2]$ và những silicat khác của canxi như Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4.

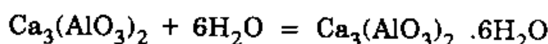
Khi đã nhào trộn với nước, xi măng sẽ đông cứng sau vài giờ. Khác hẳn với quá trình đông cứng của vôi, quá trình đông cứng của xi măng chủ yếu là do sự hiđrat hóa của những hợp chất có trong xi măng tạo nên những hiđrat tinh thể :



$$Ca_3SiO_5 + 5H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O + Ca(OH)_2$$



$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O$$



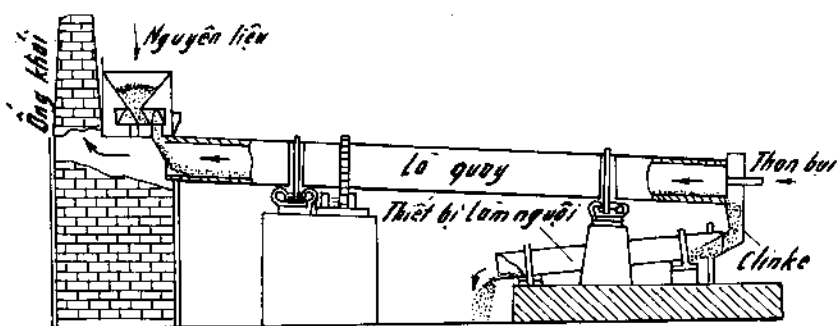
$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Sau thời gian đông cứng ban đầu, quá trình đông cứng tiếp tục tăng lên do sự hiđrat hóa còn lan sâu vào bên trong hạt xi măng.

Khi dùng xi măng để làm chất kết dính trong xây dựng, người ta thường trộn xi măng với cát (một phần xi măng với hai phần cát) hoặc với cát và vôi. Xi măng được dùng phổ biến để đúc bê tông. *Bê tông* là hỗn hợp của xi măng, cát và đá cuội hay đá dăm trộn lẫn với nhau rất kĩ cùng với một lượng nước đủ để thành khối nhão rồi đổ khuôn. Trong khuôn có khung gồm nhiều sợi thép buộc lại với nhau để tăng sức chịu đựng của bê tông. Đó là loại *bê tông cốt thép*. Gần đây người ta thay thép bằng sợi thủy tinh để làm loại bê tông cốt thủy tinh cũng có sức chịu đựng rất tốt. Hỗn hợp của xi măng và amiăng (20%) được ép thành tấm, dùng để lợp nhà gọi là *fibro xi măng*.

Xi măng Pooclăng được sản xuất từ đá vôi, đất sét có nhiều SiO_2 và một ít quặng sắt. Nghiền nhỏ các nguyên liệu và trộn với nhau rất kĩ bằng phương pháp khô hoặc phương pháp ướt. Nung hỗn hợp đó ở nhiệt độ 1400 − 1600°C trong lò quay được đốt nóng bằng khí hoặc dầu mazut hoặc bụi than đưa vào lò ngược chiều với nguyên liệu.

Lò quay (Hình 61) là ống bằng thép có đường kính vài ba mét, dài từ 100 đến 200*m*. Ở bên trong lót gạch chịu lửa. Lò đặt hơi nghiêng trên những bánh xe răng cưa quay chậm



Hình 61 – Sơ đồ lò quay sản xuất clinke

bằng mô tơ. Sản phẩm thu được ở lò quay là những hạt màu xám gọi là *clinke*. Để nguội clinke rồi đem nghiền, người ta được xi măng. Trong khi nghiền clinke, người ta cho thêm một ít thạch cao vào để làm cho xi măng không đông cứng quá nhanh.

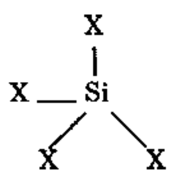
Nước ta có hai nhà máy xi măng lâu năm nhất ở Hải Phòng và Hà Tiên. Sau khi đã được mở rộng nhà máy xi măng Hà Tiên có công suất gấp ba nhà máy xi măng Hải Phòng. Hai nhà máy mới xây dựng về sau có công suất xấp xỉ nhau là nhà máy xi măng Bỉm Sơn (Thanh Hóa) và nhà máy xi măng Hoàng Thạch (Hải Dương). Nhà máy Hoàng Thạch sản xuất clinke bằng lò quay như các nhà máy khác nhưng nghiền trộn các nguyên liệu theo phương pháp khô.

Mới đây đã hoàn thành xây dựng nhà máy xi măng Chinfon (Hải Phòng) có công suất lớn nhất hiện nay ở nước ta, sẽ đạt đến 4 triệu tấn ximăng/năm. Cuối năm 2000, nhà máy xi măng mới ở Nghi Sơn (Thanh Hóa) đã bắt đầu sản xuất, công suất của nhà máy là trên 2 triệu tấn năm.

Silic tetrahalogenua

Silic tạo nên những halogenua đơn giản có các công thức chung là SiX_2, SiX_4 (ở đây X là F, Cl, Br và I) và những halogenua chứa mạch silic có công thức chung là Si_2X_6. Riêng đối với Cl, silic có thể tạo nên clorua có mạch silic dài nhất là Si_6Cl_{14}. Quan trọng hơn hết là silic tetrahalogenua.

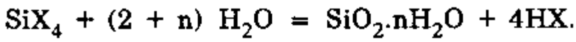
Silic tetrahalogenua. (SiX_4) là hợp chất cộng hóa trị. Phân tử của chúng có cấu tạo tứ diện đều :



Với các độ dài của liên kết Si – X là 1,55 (SiF), 2,01 (SiCl), 2,12 (SiBr) và 2,43Å (SiI). Những độ dài này hơi ngắn so với liên kết đơn Si – X bình thường [1,98Å (SiF) và 2,16Å (SiCl)] cho thấy liên kết Si – X trong các tetrahalogenua phần nào có tính chất kép, nghĩa là ngoài liên kết σ còn có một phần của liên kết π. Ở điều kiện thường, SiF_4 là chất khí, $SiCl_4$ và $SiBr_4$ là chất lỏng còn SiI_4 là chất rắn. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng :

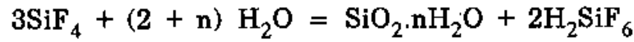
	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiI_4
Nđnc, °C...	–77	–70	5	122
Nđs., °C...	–65	57	155	290

Liên kết Si–X có năng lượng lớn hơn so với liên kết C–X cho nên silic tetrahalogenua, bền nhiệt hơn cacbon tetrahalogenua. Tuy nhiên chúng lại rất kém bền hơn đối với nước, chúng bị thủy phân mạnh, trong khi cacbon tetrahalogenua, không tác dụng với nước :



$$SiX_4 + (2 + n)\ H_2O = SiO_2.nH_2O + 4HX.$$

Đối với Cl, Br và I, cân bằng chuyển dịch hầu như hoàn toàn về bên phải, còn đối với flo phản ứng là thuận nghịch rõ rệt. Vì bị thủy phân mạnh tạo nên những hạt rắn $SiO_2.nH_2O$, tất cả các silic tetrahalogenua bốc khói mạnh ở trong không khí ẩm. Riêng SiF_4 có khả năng kết hợp với hiđro florua (HF) tạo nên axit florosilixic (H_2SiF_6) nên sản phẩm của phản ứng thủy phân SiF_4 không phải là HF mà là H_2SiF_6 :



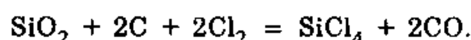
$$3SiF_4 + (2 + n)\ H_2O = SiO_2.nH_2O + 2H_2SiF_6$$

Axit florosilixic (H_2SiF_6) ở dạng khan phân hủy đáng kể thành HF và SiF_4 nhưng ở trong dung dịch nước nó bền và là một axit hai nấc rất mạnh, gần bằng axit sunfuric. Khác với HF, axit florosilixic không tác dụng với thạch anh và thủy tinh. Đa số muối florosilicat dễ tan trong nước trừ muối của natri, kali, rubiđi, xesi và bari tan ít.

Trong các silic halogenua, silic tetraclorua là nguyên liệu để tổng hợp những vật liệu polime chứa silic dùng để sản xuất dầu bôi trơn, cao su silicon và tổng hợp những chất cơ silic khác.

Các silic tetrahalogenua có thể tổng hợp trực tiếp từ nguyên tố hoặc có thể điều chế bằng tương tác của halogen với hỗn hợp thạch anh và than ở nhiệt độ gần 700°C :

Ví dụ :



$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO.$$

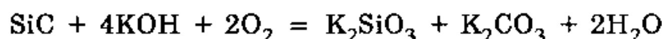
Riêng SiF_4 còn có thể điều chế bằng cách đun nóng hỗn hợp của bột thạch anh và florit (CaF_2) với axit sunfuric.

Silic cacbua

Ở dạng tinh khiết, tinh thể silic cacbua hay còn gọi là *cacborunđum* không có màu và có tỉ khối là 3,2. Khi có lẫn một ít tạp chất nó có màu xám. Silic cacbua có kiến trúc mạng lưới tương tự như kim cương, trong đó một nửa số lượng nguyên tử C được thay bằng nguyên tử Si. Mỗi nguyên tử loại này liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử loại kia bao quanh kiểu hình tứ diện đều. Do có kiến trúc như vậy, cacborunđum có độ cứng rất cao, gần bằng kim cương và một phần rất lớn được dùng để làm bột màu và đĩa mài đối với kim loại và những vật liệu cứng. Cacborunđum dẫn nhiệt tốt và là chất bán dẫn (ở 1000°C vẫn còn dẫn điện trong khi đó ở trên 150°C silic nguyên tố mất khả năng dẫn điện, nên được dùng để làm thanh đốt nóng ở trong lò điện. Thực tế các thanh đốt nóng đó được làm bằng silit là hỗn hợp của cacborunđum, silic và glixerin đã được nung đến 1500°C. So với cacborunđum, silit bền hơn về cơ học và hóa học và dẫn điện tốt hơn.

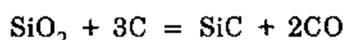
Cacborunđum rất bền về mặt hóa học, ngay ở nhiệt độ cao cũng không cháy mặc dù silic và cacbon là hai nguyên tố dễ bị oxi hóa. Nó cũng không bị oxi hóa bởi muối nóng chảy clorat hay nitrat kim loại kiềm. Nó không tác dụng với cả axit nitric bốc khói và axit flohiđric mà tác dụng với hỗn hợp của hai axit này, tác dụng chậm với kiềm nóng chảy khi có mặt không khí.

Ví dụ :



$$SiC + 4KOH + 2O_2 = K_2SiO_3 + K_2CO_3 + 2H_2O$$

Trong công nghiệp, người ta điều chế cacborunđum bằng cách đun nóng đến 2000°C hỗn hợp của bột thạch anh và than cốc (lấy dư) ở trong lò điện :



$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

Quá trình này tiêu tốn nhiều năng lượng, trung bình để sản xuất một tấn cacborunđum cần phải dùng 8000 *kWh*.

Đặc biệt gần đây ở Nhật Bản người ta chế được SiC ở dạng sợi rất mảnh không những chịu được nhiệt độ cao mà còn rất bền, có thể dệt thành một loại vải dùng trong công nghiệp.

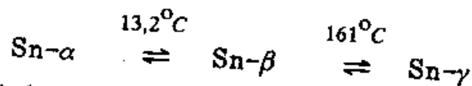
Các nguyên tố gecmani, thiếc và chì

Tính chất lí học. Về mặt lí học, gecmani, thiếc và chì là những kim loại ; tính kim loại tăng lên dần từ Ge đến Pb. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng :

	Ge	Sn	Pb
Nđnc, ^oC...	936	232	327
Nđs, ^oC ...	2700	2270	1737
Tỉ khối ...	5,35	7,30	11,34
E^o, V ...	~ 0	–0,136	–0,126

Gecmani có màu trắng bạc, bề ngoài giống với kim loại nhưng có kiến trúc tinh thể kiểu kim cương. Cũng như silic, gecmani không có dạng tinh thể kiểu than chì. Sở dĩ như vậy là vì Ge cũng như Si không có khả năng tạo thành liên kết π kiểu p–p như cacbon, kiểu liên kết này là cần thiết ở trong than chì.

Thiếc có ba dạng tinh thể thù hình có thể biến đổi lẫn nhau sinh ra những cân bằng ở các nhiệt độ nhất định :



$$Sn\text{-}\alpha \overset{13,2^oC}{\rightleftharpoons} Sn\text{-}\beta \overset{161^oC}{\rightleftharpoons} Sn\text{-}\gamma$$

Thiếc α có kiến trúc tinh thể kiểu kim cương. Nó là chất ở dạng bột màu xám, nên gọi là *thiếc xám*, không có ánh kim và có tỉ khối là 5,75. Nó bền ở nhiệt độ dưới 13,2^oC, trên nhiệt độ đó chuyển sang dạng β. Thiếc β là kim loại màu trắng bạc, nên gọi là *thiếc trắng* (thiếc thường) có tỉ khối là 7,31 và bền ở trong khoảng nhiệt độ 13,2 – 161^oC. Ở 13,2^oC thiếc β bắt đầu chuyển thành thiếc α, nhưng tốc độ của quá trình đó vô cùng bé. Khi tiếp tục hạ thấp nhiệt độ, tốc độ đó tăng lên và đạt đến cực đại ở –33^oC. Ở những vùng băng giá mạnh, quá trình biến thiếc trắng thành thiếc xám xảy ra nhanh. Quá trình này làm cho thể tích của thiếc tăng lên mạnh (đến 25,6%) nên thiếc dễ vỡ vụn ra thành bột. Chính vì hiện tượng này mà năm 1912 một đoàn thám hiểm vùng Nam cực đã hi sinh vì hết nhiên liệu. Nhiên liệu lỏng đựng trong thùng bị chảy ra ngoài qua những mối hàn bằng thiếc ở thùng đã bị phá hủy. Ngày nay người ta cho thêm Bi, Pb và Sb vào thiếc hàn để làm chậm quá trình biến đổi đó. Ở trên 161^oC thiếc β chuyển thành thiếc γ. Thiếc γ có tỉ khối là 6,6 và dòn, dễ nghiền thành bột. Thiếc γ cũng như thiếc β đều là dạng kim loại. Trong kiến trúc tinh thể của chúng có cách gói ghém sít sao hơi lệch của các nguyên tử kim loại. Dạng β ít bị sai lệch hơn so với cách gói ghém sít sao lí tưởng cho nên có tỉ khối lớn hơn thiếc xám nhiều.

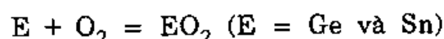
Chì thể hiện rõ rệt nhất tính kim loại. Nó chỉ tồn tại ở dạng kim loại với cách gói ghém sít sao kiểu lập phương của các nguyên tử. Nó là kim loại màu xám thẫm và có tỉ khối là 11,34.

Sự biến đổi kiểu kiến trúc của tinh thể đưa đến sự biến đổi tính chất lí học của các nguyên tố trong dãy Ge – Sn – Pb. Gecmani và thiếc α là chất bán dẫn (ΔE của Ge là 0,78 *eV*, của Sn–α là 0,08 eV) còn thiếc β , thiếc γ và chì là kim loại dẫn điện. Trên thực tế gecmani được sử dụng nhiều trong kĩ thuật giống như silic. Tinh thể gecmani được dùng làm đèn chỉnh lưu và đèn khuếch đại trong thiết bị điện tử. Sự biến đổi kiểu liên kết hóa học từ cộng hóa trị đến liên kết kim loại kèm theo sự giảm độ cứng của chúng. Gecmani tương đối cứng và dòn, chì rất mềm, dùng móng tay có thể rạch được và thiếc có độ cứng trung gian. Thiếc và chì đều dễ dát mỏng. Trên thực tế những lá thiếc mỏng được dùng để làm tụ điện, lá mỏng hơn nữa được dùng để làm giấy gói thuốc lá, bánh, kẹo.

Chì và các hợp chất của chì đều độc. Chúng rất nguy hiểm ở chỗ khó có những phương tiện để cứu chữa khi bị nhiễm độc lâu dài cho nên cần hết sức cẩn thận khi tiếp xúc với chúng.

Tính chất hóa học. Sự tăng tính kim loại từ Ge đến Pb cũng thể hiện rõ trong tính chất hóa học.

Ở điều kiện thường, Ge và Sn không tác dụng với oxi của không khí, còn chì bị oxi hóa tạo thành lớp oxit màu xám xanh bao bọc trên mặt bảo vệ cho chì không tiếp tục bị oxi hóa nữa. Khi đun nóng, thiếc bắt đầu bị oxi hóa còn gecmani bị oxi hóa ở 700°C :



$$E + O_2 = EO_2 \text{ (E = Ge và Sn)}$$

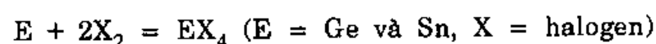
Riêng chì tương tác với oxi theo phản ứng :



$$2Pb + O_2 = 2PbO$$

Cả ba nguyên tố đều tương tác với halogen và nhiều nguyên tố không – kim loại khác :

Ví dụ :



$$E + 2X_2 = EX_4 \text{ (E = Ge và Sn, X = halogen)}$$

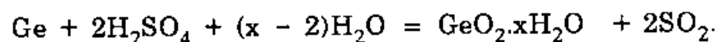


$$Pb + X_2 = PbX_2$$

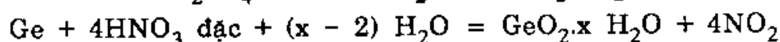
Nước không tác dụng với Ge và Sn, nhưng đối với chì nó tách dần màng oxit bao bọc ngoài và tiếp tục tác dụng.

Do thiếc bền với không khí và nước, trên thực tế người ta dùng sắt tây, là sắt lá được nhúng vào thiếc nóng chảy, để làm vỏ đựng các đồ hộp trong công nghiệp thực phẩm. Khoảng 40% lượng thiếc sản xuất trên thế giới được dùng vào việc này.

Ge có thế điện cực gần bằng số không nên chỉ tan trong axit sunfuric đặc và axit nitric :



$$Ge + 2H_2SO_4 + (x - 2)H_2O = GeO_2.xH_2O + 2SO_2.$$



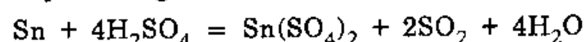
$$Ge + 4HNO_3 \text{ đặc} + (x - 2) H_2O = GeO_2.x H_2O + 4NO_2$$

Sn và Pb có thế điện cực âm nên về nguyên tắc chúng tan được trong các axit. Sn tan dễ dàng trong axit clohiđric, nhất là khi đun nóng :



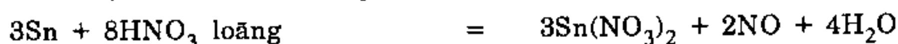
$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

Tương tác xảy ra tương tự như vậy với dung dịch axit sunfuric loãng nhưng với axit đặc, thiếc tan theo phản ứng :

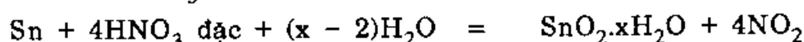


$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

Với axit nitric, thiếc tan dễ dàng :

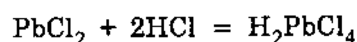


$$3Sn + 8HNO_3 \text{ loãng} = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$



$$Sn + 4HNO_3 \text{ đặc} + (x - 2)H_2O = SnO_2.xH_2O + 4NO_2$$

Chì chỉ tương tác ở trên bề mặt với dung dịch axit clohiđric loãng và axit sunfuric dưới 80% vì bị bao bởi lớp muối khó tan ($PbCl_2$ và $PbSO_4$) nhưng với dung dịch đậm đặc hơn của các axit đó, chì có thể tan vì muối khó tan của lớp bảo vệ đã chuyển thành hợp chất tan :



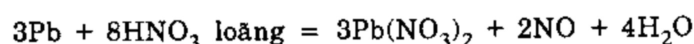
$$PbCl_2 + 2HCl = H_2PbCl_4$$



$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

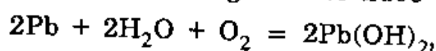
Với axit nitric ở bất kì nồng độ nào, chì tương tác như là một kim loại.

Ví dụ :



$$3Pb + 8HNO_3 \text{ loãng} = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

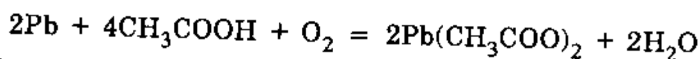
Riêng chì, khi có mặt oxi, có thể tương tác với nước :



$$2Pb + 2H_2O + O_2 = 2Pb(OH)_2,$$

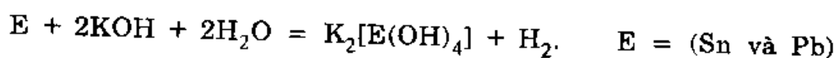
có thể tan trong axit axetic và các axit hữu cơ khác.

Ví dụ :



$$2Pb + 4CH_3COOH + O_2 = 2Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O$$

Với dung dịch kiềm, gecmani không tương tác nhưng thiếc và chì có tương tác khi đun nóng, giải phóng hiđro :



$$E + 2KOH + 2H_2O = K_2[E(OH)_4] + H_2. \quad E = (Sn \text{ và } Pb)$$

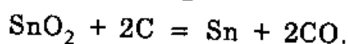
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Trữ lượng trong thiên nhiên của gecmani là $2.10^{-4}\%$, của thiếc là $6.10^{-4}\%$ và của chì là $1.10^{-4}\%$ tổng số nguyên tử của vỏ Trái Đất, nghĩa là ít phổ biến. Gecmani là nguyên tố rất phân tán, dưới dạng hợp chất nó thường ở lẫn trong các khoáng vật khác nhau. Khoáng vật chính của thiếc là *caxiterit* (SnO_2) và của chì là *galen* (PbS) : Ở nước ta có mỏ caxiterit lớn trong vùng Cao Bằng, trong đó mỏ Tĩnh Túc đang được khai thác. Sau năm 1960 đã phát hiện thêm hai vùng mỏ thiếc nữa ở Tam Đảo và Quỳ Hợp (Nghệ An). Gần đây mới phát hiện được thêm mỏ thiếc ở Lâm Đồng. Tất cả những mỏ thiếc trên đang được khai thác.

Mỏ thiếc Tĩnh Túc Cao Bằng thuộc vào loại mỏ thiếc lớn ở trên thế giới về lượng cũng như về chất. Trong $1m^3$ đất đá có từ 80*g* đến 14*kg* caxiterit và 10g đến 950g vonframit. Galen ở nước ta thường ở lẫn trong khoáng vật của kẽm.

Gecmani chưa được sản xuất với quy mô lớn. Thực tế nó là sản phẩm phụ của quá trình chế hóa một số quặng. Nguyên tắc chung là từ các khoáng vật của những kim loại khác, tách ra oxit GeO_2 rồi dùng hiđro khử oxit đó ở nhiệt độ 1000°*C*. Gecmani dùng cho kĩ thuật bán dẫn đòi hỏi hết sức tinh khiết. Nó được tinh chế bằng phương pháp nóng chảy vùng. Ngày nay bằng phương pháp nuôi tinh thể người ta có được những đơn tinh thể gecmani có đường kính đến 5*cm* và dài tới 18*cm*.

Thiếc và chì là hai trong số bảy kim loại (Au, Ag, Cu, Fe, Sn, Pb, Hg) mà con người đã biết từ thời thượng cổ. Ba bốn ngàn năm trước công nguyên, người cổ Ai Cập đã chế được hợp kim thau từ thiếc và đồng và đã dùng chì để đúc tiền, đúc tượng và những vật dụng khác.

Trong công nghiệp, thiếc được sản xuất bằng cách dùng than khử caxiterit ở trong lò đứng hoặc lò lửa ngọn ở nhiệt độ khoảng 1300°*C*



$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

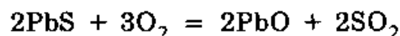
Nhà máy thiếc Tĩnh Túc dùng than antraxit khử tinh quặng caxiterit (đã được tuyển) ở trong lò lửa ngọn. Để tinh chế thiếc người ta nhúng một cây vầu tươi vào nồi thiếc nóng chảy. Các khí sinh ra từ cây vầu làm cho thiếc nóng chảy được khuấy trộn mạnh, nhờ đó tiếp xúc nhiều với không khí, các tạp chất ở trong thiếc được oxi hóa và nổi lên trên. Mặt khác cây vầu cháy tạo nên lượng than hoạt tính cũng tham gia vào quá trình tinh chế thiếc.

Để có *tinh quặng*, ở nhà máy thiếc Tĩnh Túc người ta dùng nước rửa quặng trên các loại sàng có kích thước của lỗ bé dần, đất đá nằm lại trên sàng còn quặng caxiterit theo nước lọt qua sàng. Sau đó người ta dùng phương pháp từ để tách quặng sắt và quặng vonfram ra khỏi tinh quặng. Tinh quặng caxiterit thường chứa từ 67 đến 75% Sn.

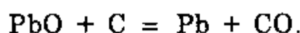
Ngoài ra thiếc còn được thu hồi lại một lượng lớn từ sắt tây hỏng bằng cách dùng dung dịch kiềm để tách thiếc ra khỏi sắt rồi dùng phương pháp điện phân để điều chế thiếc kim loại.

Chì được dùng để làm các tấm điện cực trong ăcquy, dây cáp điện, đầu đạn và các ống dẫn trong công nghiệp hóa học. Những lượng rất lớn thiếc và chì được dùng để điều chế nhiều hợp kim quan trọng : *thiếc hàn* chứa 20 – 90% Sn và 80 – 10% Pb, *hợp kim chữ in* chứa 81% Pb, 15,5% Sb và 3,5 Sn, hợp kim ổ trục chứa 80% Sn, 12% Sb, 6% Cu và 2%Pb. Chì hấp thụ tốt tia phóng xạ và tia Rơnghen nên được dùng để làm những tấm bảo vệ khi làm việc với những tia đó. Tường của phòng thí nghiệm phóng xạ được lót bằng gạch chì, mỗi một viên gạch đó thường nặng hơn 10*kg*.

Quá trình điều chế chì gồm hai giai đoạn : đốt cháy galen để chuyển galen thành oxit rồi dùng than cốc khử oxit thành kim loại ở trong lò đứng :



$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$



$$PbO + C = Pb + CO.$$

Hiđrua của gecmani, thiếc và chì

Đối với Ge, Sn và Pb, hiđrua của nguyên tố ở số oxi hóa +4 đặc trưng hơn so với số oxi hóa +2. Các hiđrua đó không có nhiều và còn ít được nghiên cứu. Hiện nay người ta đã biết được những hiđrua của gecmani từ GeH_4 đến Ge_9H_{20} hai hiđrua của thiếc là SnH_4 và Sn_2H_6 và một hiđrua của chì PbH_4.

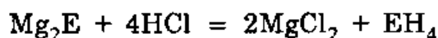
So với silan, chúng kém bền hơn và độ bền nhiệt giảm xuống nhanh chóng từ Ge đến Pb. Ví dụ như monogecman GeH_4 phân hủy hoàn toàn thành nguyên tố ở 280°*C*, monostanan SnH_4 ở 150°*C* và monoplomban PbH_4 chỉ tồn tại ở nhiệt độ thấp cho nên chưa được nghiên cứu nhiều.

Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của một số hiđrua :

	GeH_4	Ge_2H_6	Ge_3H_8	SnH_4
Nđnc, °*C*	–165	–109	–106	–150
Nđs, °*C*	–90	29	110	–52

Gecman và stanan có tính chất chung giống silan. Gecman tự bốc cháy khó khăn hơn nhưng nhanh chóng bị oxi không khí oxi hóa thành GeO_2 và H_2O. Gecman có khối lượng phân tử càng lớn càng dễ bị oxi hóa . Gecman và stanan bị thủy phân kém hơn silan, ví dụ monogecman bền đối với dung dịch kiềm có nồng độ 30%.

Cũng như silan, những hiđrua này có thể điều chế theo phương pháp chung là cho hợp kim của chúng với magie tương tác với dung dịch axit loãng :



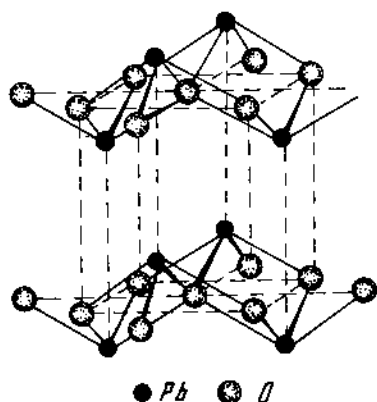
$$Mg_2E + 4HCl = 2MgCl_2 + EH_4$$

(ở đây E là Ge, Sn và Pb).

Monooxit EO của gecmani, thiếc và chì

Các nguyên tố Ge, Sn và Pb tạo nên hai loại oxit chính là monooxit EO và đioxit EO_2.

Các monooxit EO đều là chất rắn. GeO và SnO có màu đen còn PbO có hai dạng: PbO–α màu đỏ và PbO–β màu vàng. Người ta không xác định được kiến trúc tinh thể của GeO. Tinh thể SnO và PbO–α thuộc hệ tứ phương và PbO–β, hệ tà phương. SnO và PbO–α có kiến trúc lớp khác thường, trong đó mỗi nguyên tử kim loại liên kết với bốn nguyên tử oxi tạo thành nhóm EO_4 hình chóp tứ giác. Những chóp này nối với nhau qua nguyên tử oxi chung (hình 62).

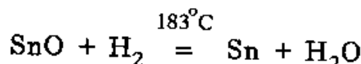


Hình 62 – Kiến trúc lớp của PbO–α

Các oxit SnO và GeO hầu như không tan trong nước, riêng PbO có tan chút ít nên Pb có thể tương tác với nước khi có mặt oxi.

Khi đun nóng trong không khí, chúng chuyển tương đối dễ dàng thành oxit cao hơn. Ví dụ SnO biến thành SnO_2 ở nhiệt độ 550^oC. PbO biến thành Pb_3O_4 ở 450^oC. Khi đun nóng, chúng bị khử dễ dàng bởi hiđro cacbon, cacbon monooxit.

Ví dụ :



$$SnO + H_2 \overset{183^oC}{=} Sn + H_2O$$

Tất cả các oxit đều tan trong axit và tan trong kiềm mạnh.

Người ta điều chế GeO bằng cách đun nóng Ge với GeO_2 ở nhiệt độ 800^oC, SnO bằng cách làm mất nước của hiđroxit $Sn(OH)_2$ và PbO bằng cách đốt nóng chì trong không khí.

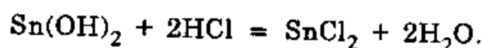
Hiđroxit $E(OH)_2$ của gecmani, thiếc và chì

Các hiđroxit $E(OH)_2$ đều là kết tủa rất ít tan trong nước, $Ge(OH)_2$ có màu đỏ da cam, còn $Sn(OH)_2$ và $Pb(OH)_2$ có màu trắng. Khi đun nóng, chúng dễ mất nước biến thành oxit EO.

Cũng như oxit, các hiđroxit $E(OH)_2$ là chất lưỡng tính, từ Ge đến Pb tính bazơ của chúng tăng lên và tính axit giảm xuống.

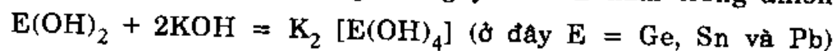
Khi tan trong axit các hiđroxit tạo nên muối của cation E^{2+}.

Ví dụ :



$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O.$$

Khi tan trong dung dịch kiềm mạnh, chúng tạo nên những muối hiđroxogecmanit, hiđroxostanit hay hiđroxoplombit, trong đó nguyên tố E nằm trong anion :

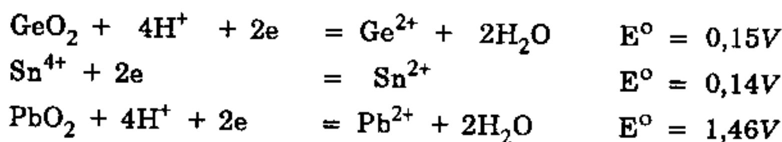


$$E(OH)_2 + 2KOH = K_2\,[E(OH)_4] \text{ (ở đây E = Ge, Sn và Pb)}$$

Do tính bazơ của các hiđroxit $E(OH)_2$ tăng lên dần từ Ge đến Pb, các muối của ion Ge^{2+} bị thủy phân hầu như hoàn toàn ở trong dung dịch loãng, muối của ion Pb^{2+} bị phân hủy rất ít, còn muối của ion Sn^{2+} ở mức độ trung gian.

Các muối hiđroxogecmanit, hiđroxostanit và hiđroxoplombit đều dễ tan trong nước và bị thủy phân mạnh nên chúng chỉ bền ở trong dung dịch kiềm dư.

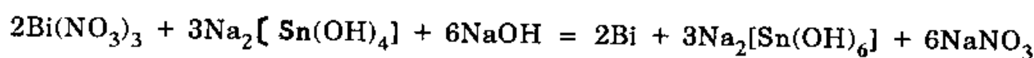
Tất cả các muối của Ge (II) và Sn (II) là những chất khử rất mạnh trong khi các muối của Pb(II) không phải là chất khử. Chẳng hạn như với clo, $GeCl_2$ tương tác ngay tức khắc tạo thành $GeCl_4$, $SnCl_2$ tương tác khá nhanh tạo thành $SnCl_4$, còn $PbCl_2$ không tương tác ở những điều kiện thường. Các muối Ge^{2+} và Sn^{2+} ở trạng thái rắn hay trạng thái hòa tan khi để trong không khí đều bị oxi hóa dần bởi oxi còn các muối Pb^{2+} không bị biến đổi. Sự biến đổi như vậy của tính khử cũng thể hiện rõ trong các thế điện cực sau đây :



$$GeO_2 + 4H^+ + 2e = Ge^{2+} + 2H_2O \qquad E^o = 0{,}15V$$
$$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+} \qquad E^o = 0{,}14V$$
$$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O \qquad E^o = 1{,}46V$$

Các hiđroxogecmanit và hiđroxostanit có thể khử được muối của một số kim loại đến kim loại tự do.

Ví dụ :



$$2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] + 6NaOH = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 6NaNO_3$$

Các hiđroxit có thể điều chế dễ dàng khi cho dung dịch các muối của E^{2+} tác dụng với kiềm :



$$E^{2+} + 2OH^- = E(OH)_2$$

Đihalogenua EX_2 của gecmani, thiếc và chì

Có hai loại halogenua chính là đihalogenua EX_2 và tetrahalogenua EX_4.

Các nguyên tố Ge, Sn và Pb tạo nên đihalogenua với tất cả các halogen. Tất cả các đihalogenua đều là chất rắn không màu, trừ GeI_2, $SnBr_2$, PbI_2 màu vàng và SnI_2màu đỏ. Các đihalogenua của gecmani kém bền đối với nhiệt hơn, khi đun nóng chúng dễ phân hủy, ví dụ GeI_2 phân hủy ở trên 210°*C* theo phản ứng :



$$2GeI_2 = GeI_4 + Ge$$

Còn đihalogenua của Sn và Pb bền hơn nhiều. Hầu hết chúng không phân hủy khi bay hơi. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng (bảng 20).

Bảng 20

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi (°*C*) của halogenua EX_2

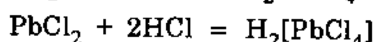
Hợp chất	SnF_2	$SnCl_2$	$SnBr_2$	SnI_2	PbF_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbI_2
Nđnc., °*C*	210	247	232	320	822	501	370	412
Nđs., °*C*		623	638	718	1290	954	914	872

Hơi của chúng gồm những phân tử đơn giản. Các đihalogenua của Ge và Sn dễ tan trong nước và bị thủy phân mạnh, còn chì đihalogenua tan ít hơn trong nước lạnh nhưng tan nhiều hơn trong nước nóng. Độ tan của chúng giảm xuống từ Cl đến I, độ tan của PbI_2 kém hơn của $PbCl_2$ gần 15 lần. Riêng PbI_2 khi đun nóng từ màu vàng trở nên đỏ nâu rồi nâu và khi để nguội trở lại màu vàng. Các đihalogenua của Ge và Sn là chất khử mạnh. Tất cả các đihalogenua có thể kết hợp với halogenua kim loại kiềm MX tạo nên những phức chất kiểu $M[EX_3]$ và $M_2[EX_4]$. Sự tạo phức này giải thích khả năng dễ hòa tan của chì đihalogenua trong dung dịch đậm đặc của axit halogenhiđric và muối của chúng.

Ví dụ :

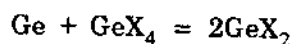


$$PbI_2 + 2KI = K_2[PbI_4]$$



$$PbCl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_4]$$

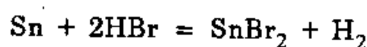
Gecmani đihalogenua có thể điều chế bằng cách đun nóng kim loại với tetrahalogenua EX_4 :



$$Ge + GeX_4 = 2GeX_2$$

Thiếc đihalogenua có thể điều chế bằng cách cho kim loại hay oxit kim loại tác dụng với axit halogenhiđric

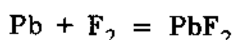
Ví dụ :



$$Sn + 2HBr = SnBr_2 + H_2$$

Chì đihalogenua có thể điều chế trực tiếp từ các nguyên tố.

Ví dụ :

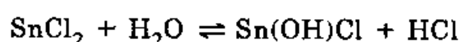


$$Pb + F_2 = PbF_2$$

hoặc bằng phản ứng trao đổi trong dung dịch.

Thiếc diclorua. Thiếc điclorua khan ($SnCl_2$) là chất ở dạng khối màu trắng, trong suốt, nóng chảy ở 247°*C* và sôi ở 623°*C*. Nó rất dễ tan trong nước, rượu và ete. Khi kết tinh từ dung dịch nước, nó ở dạng hiđrat $SnCl_2.2H_2O$. Những tinh thể $SnCl_2.2H_2O$ tách ra ở dạng những lăng trụ đơn tà trong suốt và không có màu. Chúng tan trong nước kết tinh ở nhiệt độ 37,7 - 40,5°*C*, mất nước kết tinh khi để trên axit sunfuric đặc và ở trong chân không hoặc khi đun nóng trong khí quyển HCl. Đihiđrat $SnCl_2 . 2H_2O$ cũng tan dễ dàng trong nước, rượu và ete.

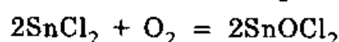
Muối khan hay muối hiđrat đều bị thủy phân mạnh trong dung dịch tạo thành muối bazơ ít tan :



$$SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl + HCl$$

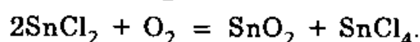
Trong phòng thí nghiệm, muốn có dung dịch $SnCl_2$ người ta hòa tan muối vào dung dịch HCl đặc chứ không dùng nước.

Tính chất hóa học đặc trưng của $SnCl_2$ là khử mạnh. Khi để trong không khí, nó tác dụng chậm với oxi biến thành oxiclorua $SnOCl_2$ màu vàng :



$$2SnCl_2 + O_2 = 2SnOCl_2$$

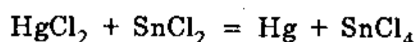
Nếu đun nóng, nó biến thành SnO_2 theo phản ứng :



$$2SnCl_2 + O_2 = SnO_2 + SnCl_4.$$

Nó cũng tương tác dễ dàng với clo tạo thành $SnCl_4$. Ở trong dung dịch nó khử các muối As (III), Au(III), Hg (II và I) đến kim loại, Fe(III) đến Fe(II), Cr(VI) đến Cr(III).

Ví dụ :



$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4$$

$SnCl_2$ có thể kết hợp với HCl và với muối clorua kim loại kiềm tạo nên những phức chất có công thức chung là $M[SnCl_3]$ và $M_2[SnCl_4]$, trong đó M là H và kim loại kiềm.

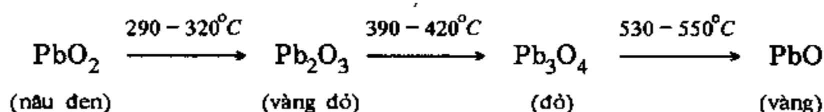
Thiếc (II) clorua có những công dụng rộng rãi. Ngoài việc dùng làm thuốc thử thông dụng trong phân tích hóa học, trong kĩ thuật nó được dùng để khử các hợp chất hữu cơ, làm chất cầm màu trong việc in hoa trên vải.

$SnCl_2$ có thể điều chế bằng cách đun nóng thiếc kim loại trong khí quyển HCl hoặc làm mất nước đihiđrat $SnCl_2.2H_2O$ ở trong khí quyển HCl. Đihiđrat có thể điều chế bằng cách hòa tan thiếc kim loại trong dung dịch HCl đậm đặc và nóng.

Đioxit EO_2 của gecmani, thiếc và chì

Tất cả các đioxit EO_2 đều là chất rắn, GeO_2 và SnO_2 có màu trắng và PbO_2, màu nâu đen. Khác với SiO_2, tinh thể GeO_2, SnO_2 và PbO_2 có kiến trúc kiểu rutin, trong đó mỗi nguyên tử kim loại được sáu nguyên tử oxi bao quanh kiểu bát diện và mỗi nguyên tử oxi được ba nguyên tử kim loại bao quanh kiểu tam giác. Ngoài kiến trúc kiểu rutin, gecmani đioxit còn có kiểu kiến trúc thạch anh. GeO_2 kiểu rutin bền ở dưới 1033°*C*, SnO_2 nóng chảy ở 1625°*C*. Gần đây người ta mới biết được hai dạng α và β của SnO_2 hiđrat : dạng α hoạt động hóa học hơn dạng β. Bằng phương pháp Rơnghen, người ta xác định được rằng tinh thể của hai dạng đó đều có kiến trúc kiểu rutin nhưng có chứa những phân tử nước hấp phụ.

Giống với SiO_2 các đioxit GeO_2 và SnO_2 rất bền với nhiệt và dễ chuyển sang trạng thái thủy tinh. Còn PbO_2 khi đun nóng mất dần oxi biến thành các oxit, trong đó chì có số oxi hóa thấp hơn .



$$PbO_2 \xrightarrow{290-320^oC} Pb_2O_3 \xrightarrow{390-420^oC} Pb_3O_4 \xrightarrow{530-550^oC} PbO$$

(nâu đen) (vàng đỏ) (đỏ) (vàng)

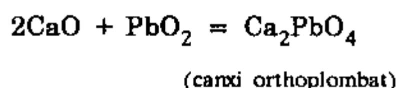
Tất cả các đioxit đều kém hoạt động về mặt hóa học, GeO_2 ít tan trong nước còn SnO_2 và PbO_2 không tan. Chúng có tính lưỡng tính nhưng tan trong kiềm dễ dàng hơn trong axit. Khi tan trong dung dịch kiềm, chúng tạo nên những hợp chất hiđroxo kiểu $M_2[E(OH)_6]$:



$$EO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_2[E(OH)_6]$$

Khi nấu chảy với kiềm hay oxit tương ứng, các đioxit tạo nên những hợp chất có thành phần là M_2EO_3 và M_4EO_4 (ở đây M là kim loại hóa trị một).

Ví dụ :

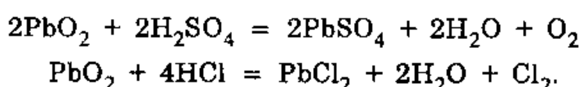


$$2CaO + PbO_2 = Ca_2PbO_4$$

(canxi orthoplombat)

Tất cả các oxit có thể bị khử dễ dàng bởi C, CO, H_2, Mg, Al đến kim loại. Tính oxi hóa không đặc trưng đối với GeO_2 và SnO_2 nhưng lại rất đặc trưng đối với PbO_2, PbO_2 là một trong những chất oxi hóa mạnh thường dùng.

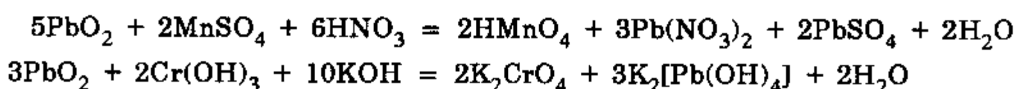
Những chất dễ cháy như S, P khi nghiền với bột PbO_2 sẽ bốc cháy. Dựa vào đây, PbO_2 được dùng để làm một thành phần của thuốc đầu diêm. Khi tương tác với axit sunfuric đậm đặc, PbO_2 giải phóng oxi ; với axit clohiđric, giải phóng clo :



$$2PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O + O_2$$

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Trong môi trường axit đậm đặc, nó oxi hóa Mn(II) đến Mn(VII), trong môi trường kiềm mạnh oxi hóa Cr(III) đến Cr(VI) :



$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O$$

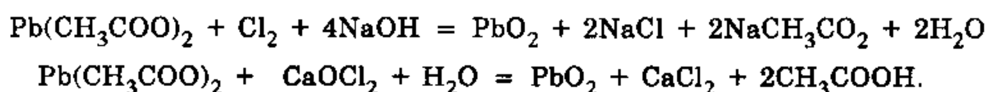
$$3PbO_2 + 2Cr(OH)_3 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 3K_2[Pb(OH)_4] + 2H_2O$$

Trong thực tế, lợi dụng khả năng oxi hóa mạnh của PbO_2 người ta chế ra ăc quy chì.

GeO_2 và SnO_2 được dùng trong công nghiệp thủy tinh : khi thay một phần SiO_2 bằng GeO_2, thủy tinh sẽ trong suốt hơn và khúc xạ ánh sáng mạnh hơn. SnO_2 được dùng để chế thủy tinh mờ và men đồ sắt. Riêng SnO_2 tồn tại trong thiên nhiên ở dạng khoáng vật caxiterit.

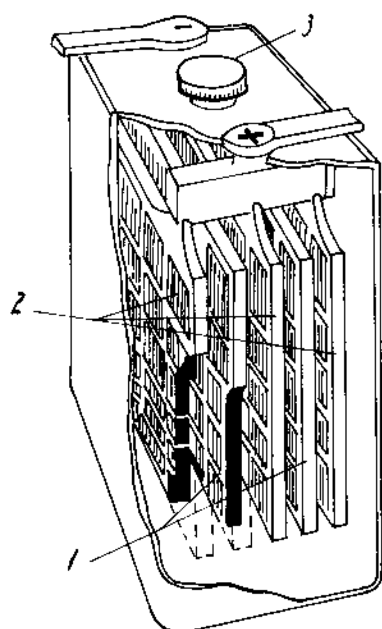
Các đioxit GeO_2 và SnO_2 bền nên có thể điều chế bằng cách đốt cháy kim loại trong không khí. Riêng PbO_2 chỉ có thể điều chế bằng phương pháp gián tiếp, chẳng hạn như oxi hóa muối chì(II) bằng clo, brom, clorua vôi... trong môi trường kiềm.

Ví dụ :



$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 4NaOH = PbO_2 + 2NaCl + 2NaCH_3CO_2 + 2H_2O$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_3COOH.$$

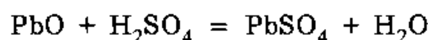


Hình 63– Bình ắc quy chì
1. tấm cực âm
2. tấm cực dương
3. lỗ đổ chất điện li

Ắc quy chì

Ắc quy giống với pin điện ở chỗ nhờ có phản ứng oxi hóa – khử xảy ra ở trong đó mà sinh ra dòng điện một chiều, nhưng khác ở chỗ sau khi đã phóng điện, ắc quy có thể chuyển được trở lại trạng thái ban đầu, nghĩa là có thể tích điện lại.

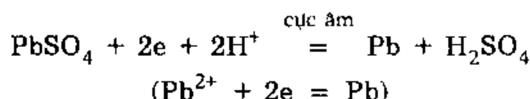
Ắc quy chì gồm những cực là những tấm lưới bằng hợp kim của chì và antimon (9%) phía ngoài có trát lớp bột nhão của PbO và nước, những tấm cực dương nối liền với nhau đặt xen kẽ với những tấm cực âm cũng nối liền nhau và nhúng trong dung dịch H_2SO_4 38% (hình 63). Do xẩy ra phản ứng :



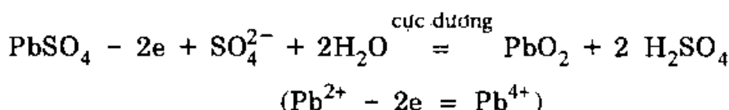
$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

nên trên mặt các tấm điện cực có lớp $PbSO_4$ khó tan.

Khi cho dòng điện một chiều đi qua ắc quy ở các cực xảy ra những phản ứng sau :

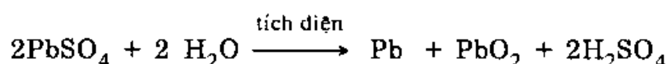


$$PbSO_4 + 2e + 2H^+ \overset{\text{cực âm}}{=} Pb + H_2SO_4$$
$$(Pb^{2+} + 2e = Pb)$$



$$PbSO_4 - 2e + SO_4^{2-} + 2H_2O \overset{\text{cực dương}}{=} PbO_2 + 2\ H_2SO_4$$
$$(Pb^{2+} - 2e = Pb^{4+})$$

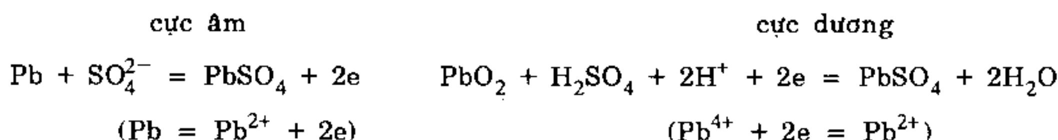
Sơ đồ của phản ứng chung là :



$$2PbSO_4 + 2\ H_2O \xrightarrow{\text{tích điện}} Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

Như vậy sau khi được *tích điện*, tấm cực âm của ắc quy biến thành tấm Pb xốp, tấm cực dương biến thành tấm PbO_2 xốp và nồng độ của H_2SO_4 tăng lên.

Nếu hai cực của ắc quy không nối với nhau bằng một dây dẫn thì ắcquy có thể giữ một thời gian lâu ở trạng thái tích điện. Ngược lại khi nối hai cực của ắc quy với một dây dẫn thì có dòng điện chạy qua. Dòng điện sinh ra được là nhờ những phản ứng sau đây xảy ra ở các cực :



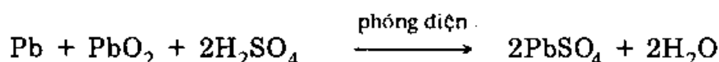
cực âm

$$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e$$
$$(Pb = Pb^{2+} + 2e)$$

cực dương

$$PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$$
$$(Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+})$$

Sơ đồ của phản ứng chung là :



$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{phóng điện}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Như vậy quá trình *phóng điện* xảy ra ngược với quá trình tích điện.

Sau khi phóng điện, các tấm cực âm và cực dương đều biến thành tấm $PbSO_4$ xốp và nồng độ của H_2SO_4 giảm xuống. Bởi vậy dựa vào nồng độ của axit sunfuric ở trong bình ắc quy, có thể xác định được trạng thái tích điện hay phóng điện của ăc quy. Sau

khi ắc quy đã phóng điện, người ta lại tích điện cho ắc quy, nghĩa là biến những cực âm và cực dương bằng $PbSO_4$ thành những tấm Pb và tấm PbO_2.

Mỗi ắc quy chì trên đây cho điện áp khoảng 2*V*, mắc nối tiếp 3 hay 6 ắc quy đó lại với nhau sẽ được những bộ ắc quy 6*V* hay 12*V* tùy theo ý muốn.

Hiđroxit của E (IV)

Những hiđroxit ứng với đioxit EO_2 không tồn tại ở dạng $E(OH)_4$ như trong một số sách giáo khoa thường trình bày mà ở dưới dạng hiđrat $EO_2.xH_2O$ với thành phần biến đổi. Khi axit hóa dung dịch của muối gecmanat, stanat, plombat thì thu được dung dịch keo, rồi dung dịch keo biến thành kết tủa nhầy không tan trong nước và có màu trắng, trừ $PbO_2.xH_2O$ có màu nâu.

Tính chất hóa học đặc trưng của các hiđroxit đó là lưỡng tính nhưng tan trong kiềm dễ hơn trong axit. Khi tan trong kiềm, chúng cho gecmanat, stanat, plombat là muối của axit gecmanic, axit stanic, axit plombic tương ứng.

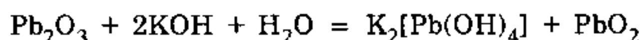
Người ta đã biết được các gecmanat, stanat, plombat nhưng kiến trúc của chúng chưa được biết rõ như kiến trúc của silicat. Những muối metagecmanat M_2GeO_3 (M = kim loại kiềm) và orthogecmanat, chẳng hạn như Mg_2GeO_4 thu được ở dạng tinh thể có kiến trúc tương tự kiến trúc của metasilicat và orthosilicat. Còn những stanat và plombat có kiến trúc tinh thể khác với silicat ở chỗ chúng gồm những bát diện EO_6 liên kết với nhau qua những nguyên tử O chung. Ví dụ những tinh thể Ba_2SnO_4 và Ca_2PbO_4 bao gồm những bát diện SnO_6 hay PbO_6 liên kết với nhau qua bốn trong sáu nguyên tử O tạo thành lớp.

Những tinh thể stanat và plombat kim loại kiềm thu được ở dạng trihiđrat, ví dụ như $K_2SnO_3.3H_2O$ chẳng hạn, thực ra không phải là hiđrat đơn giản mà chứa những anion $Sn(OH)_6^{2-}$ hay $Pb(OH)_6^{2-}$. Không có những silicat chứa anion $Si(OH)_6^{2-}$ nhưng có một vài gecmanat chứa anion $Ge(OH)_6^{2-}$.

Oxit hỗn hợp của chì

Các oxit Pb_2O_3 và Pb_3O_4 đều chứa Pb(II) và Pb(IV) nên là oxit hỗn hợp. Oxit hỗn hợp Pb_2O_3 hay $PbO.PbO_2$ được xem là chì (II) metaplombat $PbPbO_3$ và oxit hỗn hợp Pb_3O_4 hay $2PbO.PbO_2$ được coi là chì(II) orthoplombat Pb_2PbO_4.

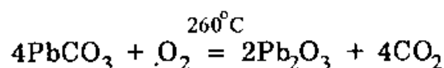
Chì metaplombat (Pb_2O_3) tồn tại dưới hai dạng tinh thể : dạng lập phương màu vàng – đỏ và dạng đơn tà màu đen. Khi đun nóng ở 390 – 420°C nó mất bớt oxi biến thành Pb_3O_4. Nó không tan trong nước. Nó tác dụng với dung dịch kiềm nóng tạo nên PbO_2 :



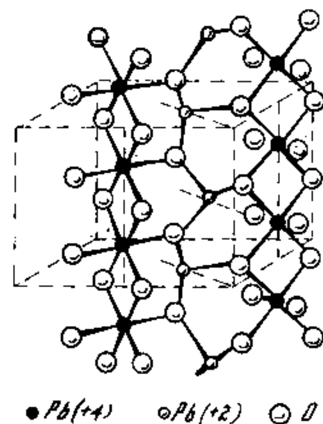
$$Pb_2O_3 + 2KOH + H_2O = K_2[Pb(OH)_4] + PbO_2$$

Chì metaplombat được tạo nên khi nhiệt phân PbO_2 ở khoảng 300°C hoặc đun nóng một số muối chì (II) trong không khí.

Ví dụ :



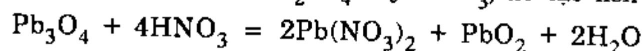
$$4PbCO_3 + O_2 \overset{260^\circ C}{=} 2Pb_2O_3 + 4CO_2$$



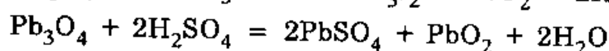
Hình 64 – Kiến trúc tinh thể của minium

Chì orthoplombat (Pb_3O_4) hay còn gọi là *minium* là hợp chất của Pb có các số oxi hóa +2 và +4. Nó là chất ở dạng bột màu đỏ da cam. Trong tinh thể minium có mạch gồm những bát diện PbO_6 nối với nhau qua hai nguyên tử O chung. Những mạch đó liên kết với nhau qua nguyên tử Pb có số oxi hóa +2 (hình 64).

Khi tác dụng với dung dịch loãng của H_2SO_4 hay HNO_3, nó tạo nên muối Pb(II) và PbO_2 :



$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$



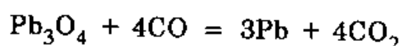
$$Pb_3O_4 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + PbO_2 + 2H_2O$$

Những phản ứng này xác nhận rằng minium là muối chì (II) của axit orthoplombic (H_4PbO_4)

Minium ít tan trong nước và độc đối với người, khi đun nóng nó phân hủy ở nhiệt độ 550°C thành PbO và O_2

Minium là chất oxi hóa mạnh. Nó bị H_2, C và CO khử đến chì kim loại ở nhiệt độ khoảng 300 – 400°C.

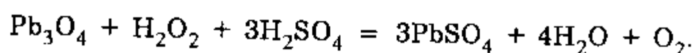
Ví dụ :



$$Pb_3O_4 + 4CO = 3Pb + 4CO_2$$

Trong môi trường axit, nó oxi hóa được H_2O_2, muối sắt (II) và một số hợp chất hữu cơ.

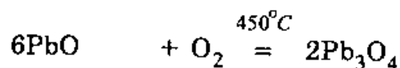
Ví dụ :



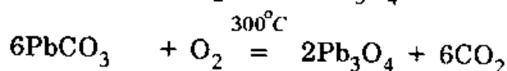
$$Pb_3O_4 + H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 3PbSO_4 + 4H_2O + O_2.$$

Minium được dùng chủ yếu để sản xuất thủy tinh pha lê, men đồ sứ và đồ sắt, làm chất màu cho sơn (sơn trang trí và sơn bảo vệ cho kim loại không bị gỉ).

Minium có thể điều chế bằng cách đun nóng PbO hay $PbCO_3$ trong không khí :



$$6PbO + O_2 \overset{450^oC}{=} 2Pb_3O_4$$



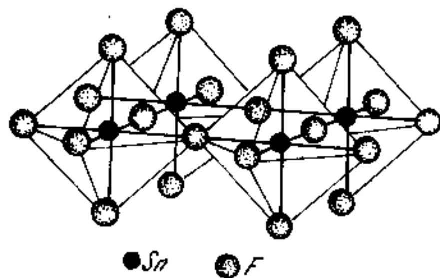
$$6PbCO_3 + O_2 \overset{300^oC}{=} 2Pb_3O_4 + 6CO_2$$

Tetrahalogenua EX_4 của gecmani, thiếc và chì.

Giống với silic tetrahalogenua SiX_4, các tetrahalogenua của Ge, Sn và Pb ở số oxi hóa +4 là những hợp chất cộng hóa trị, trong đó liên kết E – X có một phần tính chất kép.

Người ta đã biết được tất cả các halogenua EX_4 trừ $PbBr_4$ và PbI_4. Việc hai hợp chất này không được tạo nên, được giải thích là Br_2 và I_2 không có khả năng oxi hóa Pb(II) thành Pb(IV) vì phân lớp $6s^2$ của chì khá bền hay khả năng khử của Pb^{2+} tương đương với khả năng khử của Br^- và I^-. Riêng gecmani có khả năng cho một clorua có mạch là Ge_2Cl_6.

Ở trạng thái rắn, tất cả các halogenua EX_4 (trừ SnF_4 và PbF_4) đều có mạng lưới phân tử cho nên dễ nóng chảy và dễ bay hơi. Riêng SnF_4 và PbF_4 có mạng lưới lớp, cấu tạo nên bởi những nhóm bát diện SnF_6 hay PbF_6 liên kết với nhau qua những nguyên tử F chung (hình 65), chúng có nhiệt độ nóng chảy cao hơn nhiều. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các halogenua EX_4 (Bảng 21)



Hình 65 – Kiến trúc tinh thể của SnF_4

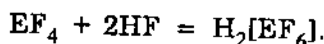
Bảng 21

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi (°C) của halogenua EX_4

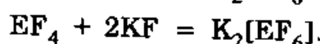
Hợp chất	GeF_4	$GeCl_4$	$GeBr_4$	GeI_4	SnF_4	$SnCl_4$	$SnBr_4$	SnI_4	PbF_4	$PbCl_4$
Nđnc.	15	–50	26	144	200	–33	30	145	600	–15
Nđs.	37	80	186	377		113	203	344		

Về tính chất lí học, chúng tương tự như những hợp chất tương ứng của S và Si. Từ Ge đến Pb độ bền nhiệt của tetrahalogenua giảm dần vì trạng thái lai hóa sp^3 kém đặc trưng dần.

Về mặt hóa học, các tetrahalogenua khá hoạt động. Đặc trưng nhất là khả năng kết hợp với một số phân tử vô cơ và hữu cơ tạo nên những phức chất. Ví dụ EF_4 kết hợp dễ dàng với HF hay florua kim loại kiềm theo các phản ứng :



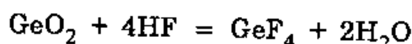
$$EF_4 + 2HF = H_2[EF_6].$$



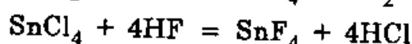
$$EF_4 + 2KF = K_2[EF_6].$$

Trong dung dịch nước, chúng bị thủy phân khá mạnh theo từng nấc cho đến khi tạo nên axit.

Các tetrahalogenua GeX_4 và SnX_4 được điều chế bằng tác dụng trực tiếp của các nguyên tố, riêng tetraflorua còn có thể điều chế theo các phản ứng :



$$GeO_2 + 4HF = GeF_4 + 2H_2O$$



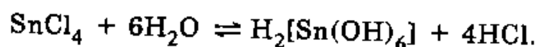
$$SnCl_4 + 4HF = SnF_4 + 4HCl$$

Các tetrahalogenua PbF_4 và $PbCl_4$ được điều chế bằng tác dụng của đihalogenua với halogenua tương ứng.

Trong các tetrahalogenua EX_4, quan trọng nhất đối với thực tế là thiếc tetraclorua.

Thiếc tetraclorua ($SnCl_4$). Thiếc tetraclorua khan là chất lỏng không màu, bốc khói mạnh ở trong không khí vì bị thủy phân bởi hơi ẩm. Nó tan trong những dung môi không có cực như CS_2, benzen theo bất cứ tỉ lệ nào và bản thân nó là dung môi tốt cho những chất không điện li như I_2, P, S, v.v...

Khi đun nóng, $SnCl_4$ bị H_2 khử đến thiếc kim loại. Trong nước nó thủy phân mạnh theo từng nấc và sản phẩm cuối cùng là axit hexahiđroxostanic :



$$SnCl_4 + 6H_2O \rightleftharpoons H_2[Sn(OH)_6] + 4HCl.$$

Axit clohiđric được tạo nên kết hợp dễ dàng với $SnCl_4$ tạo thành H_2SnCl_6.

Khi kết tinh từ dung dịch nước ở trong khoảng nhiệt độ 20 – 50°C, nó thường tách ra ở dạng pentahiđrat $SnCl_4.5H_2O$. Đó là những tinh thể trong suốt, không có màu, nóng chảy ở 60°C, dễ chảy rữa trong không khí và dễ tan trong nước.

Tính chất hóa học đặc trưng nhất của $SnCl_4$ là dễ kết hợp với nhiều chất như HCl, NH_3, PCl_5, rượu, ete tạo nên những sản phẩm kết hợp như $H_2[SnCl_6]$, $SnCl_4.2NH_3$, $SnCl_4.PCl_5$, $SnCl_4.2C_2H_5OH$. Vì phản ứng kết hợp đó cho nên trong sản phẩm thủy phân của $SnCl_4$ thường có mặt cả axit hexaclostanic $H_2[SnCl_6]$. Đây là một axit mạnh thường được kết tinh ở dạng $H_2[SnCl_6].5H_2O$, gồm những tinh thể không màu, nóng chảy ở 19,2°C và trong không khí dễ mất HCl biến thành $SnCl_4.5H_2O$.

Thiếc (IV) clorua được dùng làm chất cầm màu khi nhuộm vải, chất hồ làm cho tơ lụa nặng thêm, chất xúc tác cho phản ứng hữu cơ...

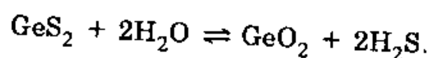
Thiếc tetraclorua được điều chế bằng cách cho khí clo tác dụng với thiếc nóng chảy. Khi thu hồi thiếc từ sắt tây, người ta cho khí clo khô tác dụng với sắt tây ở 550°C, clo khô không tương tác với sắt mà tương tác với thiếc tạo thành $SnCl_4$.

Sunfua của gecmani thiếc và chì

Hiện nay người ta đã biết được tất cả các monosunfua ES và disunfua ES_2 (trừ PbS_2). Chúng là những chất ở dạng tinh thể có các màu khác nhau :

GeS	SnS	PbS	GeS_2	SnS_2
đỏ nâu	nâu	đen	trắng	vàng

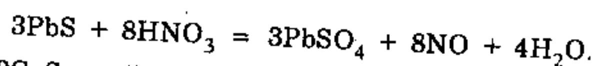
Chúng thực tế không tan trong nước và dung dịch axit loãng. Riêng GeS_2 hơi tan trong nước và bị thủy phân chậm :



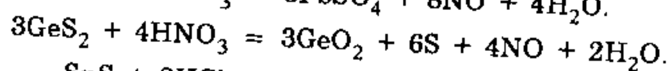
$$GeS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 2H_2S.$$

Chúng tan trong axit nitric và axit clohiđric đậm đặc :

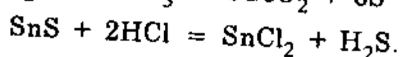
Ví dụ :



$$3PbS + 8HNO_3 = 3PbSO_4 + 8NO + 4H_2O.$$

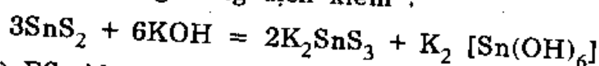


$$3GeS_2 + 4HNO_3 = 3GeO_2 + 6S + 4NO + 2H_2O.$$



$$SnS + 2HCl = SnCl_2 + H_2S.$$

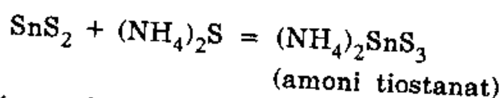
Riêng SnS_2 có thể tan trong dung dịch kiềm :



$$3SnS_2 + 6KOH = 2K_2SnS_3 + K_2[Sn(OH)_6]$$

Các sunfua ES và ES_2 khác với nhau ở tương tác với dung dịch amoni sunfua : các monosunfua ES không tan, còn các đisunfua ES_2 tan tạo thành muối tio .

Ví dụ :

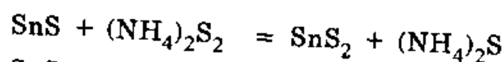


$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

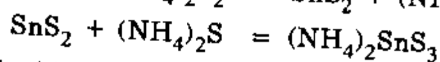
(amoni tiostanat)

Khác với PbS, các sunfua GeS và SnS bị amoni polisunfua oxi hóa đến đisunfua, rồi đisunfua tan trong amoni sunfua cho nên GeS và SnS tan được trong amoni polisunfua.

Ví dụ :



$$SnS + (NH_4)_2S_2 = SnS_2 + (NH_4)_2S$$



$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

Dựa vào tính chất đó người ta tách GeS và SnS ra khỏi PbS.

Trong các sunfua ES và ES_2 chỉ có SnS_2 có công dụng trong thực tế. Nó có màu vàng đẹp nên được dùng để mạ các hình trên gỗ trên giấy và được gọi là *vàng giả*.

Các monosunfua và đisunfua có thể điều chế trực tiếp từ nguyên tố hoặc cho khí H_2S tương tác với dung dịch của muối tương ứng.

Vàng giả ở dạng những vảy màu vàng óng thường điều chế bằng cách đun nóng ở 300°C một hỗn hợp của thiếc hỗn hống, lưu huỳnh hoa và NH_4Cl.

CHƯƠNG VI

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VA

Nhóm VA bao gồm những nguyên tố : nitơ (N), photpho (P), asen (As), antimon (Sb) và bitmut (Bi). Dưới đây là một số đặc điểm của nguyên tử của chúng (Bảng 22)

Bảng 22

Một số đặc điểm của nguyên tử các nguyên tố nhóm VA

Nguyên tố	Số thứ tự nguyên tử	Cấu hình electron	Năng lượng ion hóa, *eV*					Độ âm điện
			I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	
N	7	$[He]2s^2 2p^3$	14,5	29,6	47,4	77,4	97,8	3,0
P	15	$[Ne]3s^2 3p^3$	10,9	19,6	30,0	51,6	65,0	2,1
As	33	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$	10,5	20,1	28,0	49,9	62,5	2,0
Sb	51	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^3$	8,5	18	24,7	44,0	55,5	1,9
Bi	83	$[Rn]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	8,0	16,6	25,4	45,1	55,7	1,9

Nguyên tử của những nguyên tố nhóm VA có lớp electron hóa trị là ns^2np^3. Để đạt được cấu hình electron bền của nguyên tử khí hiếm đứng sau, nguyên tử nitơ có khả năng kết hợp thêm ba electron của những kim loại hoạt động tạo nên ion N^{3-} ; đối với các nguyên tố khác, nitơ và những nguyên tố cùng nhóm tạo nên những cặp electron và cho những hợp chất trong đó chúng có số oxi hóa +3 hoặc −3. Hai electron còn lại thường tạo nên liên kết cho- nhận với những nguyên tố có độ điện âm lớn. Khác với nitơ, các nguyên tố P, As, Sb và Bi vì có obitan d trống nên còn có khả năng tạo nên hai liên kết cộng hóa trị nữa. Như vậy số oxi hóa cao nhất của các nguyên tố nhóm VA là +5. Đây là số oxi hóa đặc biệt quan trọng đối với các hợp chất có chứa oxi.

Mặt khác do năng lượng ion hóa cao, các nguyên tố nhóm VA khó mất electron biến thành cation. Thực vậy không có ion mang điện tích 5+, chỉ Sb và Bi có thể cho cation có điện tích 3+.

Như trong nhóm IVA, sự biến đổi tính chất của các nguyên tố trong nhóm này cũng xảy ra tuần tự từ N đến Bi. Nitơ và photpho là những nguyên tố không – kim loại điển hình, bitmut là kim loại rõ rệt, còn asen và antimon ở dạng đơn chất và dạng hợp chất đều có tính chất vừa của kim loại vừa của không – kim loại, nghĩa là chúng là nguyên tố nửa – kim loại. Từ nitơ đến bitmut, tính axit của các oxit giảm xuống còn tính bazơ tăng lên, độ bền của số oxi hóa +3 tăng lên còn độ bền của số oxi hóa +5 nói chung giảm xuống.

Giống như trong nhóm IV A, nitơ có khả năng tạo thành liên kết π kiểu p–p, nghĩa là tạo nên liên kết bội giống như cacbon, còn các nguyên tố P, As, Sb và Bi không có khả năng tạo liên kết π kiểu đó mà có thể tạo thành liên kết π – cho kiểu p → d nhờ những obtian d trống của chúng. Bởi vậy nitơ tồn tại ở dạng phân tử N_2 với liên kết ba N ≡ N, còn các nguyên tố khác ở dạng phân tử E_4 với những liên kết đơn E – E (ở đây E là P, As, Sb và Bi). Nitơ còn tạo nên những liên kết bội với C trong – C ≡ N và O trong N $\overset{\dots}{=}$ O.

Khả năng tạo mạch E – E là không đặc trưng đối với nitơ nhưng rất thường có ở các nguyên tố còn lại của nhóm dưới dạng đơn chất và hợp chất ; khả năng đó giảm xuống nhanh từ P đến Sb. Người ta giải thích điều này bằng sự biến đổi năng lượng của liên kết đơn : N – N 169 ; P – P 214,6 ; As – As 133,3 ; Sb – Sb 126,3 và Bi – Bi 104,6*kJ/mol*.

Như trong nhóm IVA, số phối trí của các nguyên tố nhóm VA tăng lên từ N đến Bi. Nitơ tạo nên những hợp chất như NCl_3 và NF_3, photpho tạo nên PCl_5, PF_6^- còn antimon tạo nên anion $Sb(HO)_6^-$. Những số phối trí cao của P, As, Sb có thể được làm bền thêm nhờ khả năng tạo thành liên kết π cho kiểu p → d của các nguyên tố đó.

Nitơ

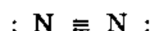
Nitơ thiên nhiên là hỗn hợp của hai đồng vị ^{14}N và ^{15}N với tỉ lệ 272 : 1. Đồng vị ^{15}N thường được dùng trong phương pháp đánh dấu nguyên tử và có thể đưa vào axit nitric với tỉ lệ là 99,8%. Axit nitric $H^{15}NO_3$ là chất đầu để điều chế nên bất cứ hợp chất nào của nitơ đánh dấu.

Nitơ tồn tại ở trong thiên nhiên chủ yếu dưới dạng phân tử hai nguyên tử N_2.

Phân tử đó có cấu hình electron :

$$(\sigma_{2s}^{lk})^2\ (\sigma_{2s}^{*})^2\ (\sigma_{z}^{lk})^2\ (\pi_{x}^{lk})^2(\pi_{y}^{lk})^2$$

nghĩa là trong phân tử có một liên kết ba :



$$:N \equiv N:$$

Liên kết ba đó có năng lượng là 942*kJ/mol* và độ dài là 1,095*Å*.

Năng lượng liên kết rất lớn đó giải thích tính trơ của phân tử N_2 và giải thích tại sao đa số hợp chất đơn giản của nitơ, mặc dù trong đó có liên kết bền, đều là hợp chất thu nhiệt.

So sánh năng lượng (*kJ/mol*) của các liên kết sau đây :

C – C	348	N – N	169
C = C	635	N = N	409
C ≡ C	830	N ≡ N	945

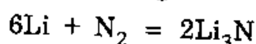
nhận thấy liên kết ba N ≡ N bền gấp sáu lần liên kết đơn N – N trong khi đó liên kết ba C ≡ C chỉ bền gấp gần 2,5 lần liên kết đơn C – C. Cho nên nitơ đặc biệt trơ hơn nhiều so với axetilen có liên kết ba – C ≡ C –. Chẳng hạn nitơ không có khả năng tham gia phản ứng kết hợp như axetilen.

Tính chất lí, hóa học. Như đã nhận xét trước đây N_2 có tổng số electron, khối lượng và cấu tạo phân tử giống với CO nên nhiều tính chất lí hóa học của chúng khá giống nhau. Tuy nhiên vì CO là phân tử có cực còn N_2 là phân tử không cực nên CO là chất cho electron còn N_2 hầu như không có khả năng đó.

Nitơ là một khí không màu, không mùi, không vị và hơi nhẹ hơn không khí. Nó không duy trì sự sống, chính một tên gọi khác của nó là *azot* tiếng Hi Lạp có nghĩa là không duy trì sự sống. Nó rất khó hóa lỏng (nđs. là $-195{,}8^oC$) và khó hóa rắn (nđnc. là -210^oC). Do có nhiệt độ sôi rất thấp, nitơ lỏng được sử dụng trong công nghiệp và phòng thí nghiệm để tạo ra nhiệt độ rất thấp. Nitơ rất ít tan trong nước ($100ml$ nước ở 0^oC hòa tan $2{,}35ml$ khí nitơ) và các dung môi khác.

Có năng lượng liên kết rất lớn, phân tử N_2 rất bền với nhiệt ở 3000^oC chưa phân hủy rõ rệt thành nguyên tử. Chính cũng vì vậy nitơ phân tử ở nhiệt độ thường là một trong những chất trơ nhất nhưng ở nhiệt độ cao, nó trở nên hoạt động hơn, nhất là khi có xúc tác.

Ở nhiệt độ thường, nitơ chỉ có thể tương tác với liti kim loại tạo thành nitrua :



$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

Ở nhiệt độ thường, nitơ được đồng hóa trực tiếp bởi một số vi sinh vật, ví dụ như các azotobacte có nhiều ở trong đất được cày xới và đất chứa nhiều mùn. Một số vi khuẩn đó sống trong nốt sần của rễ cây họ đậu. Dưới tác dụng của các vi khuẩn, lượng nitơ đồng hóa được của đất hàng năm tăng lên đến $48kg/ha$; nếu đất được trồng cây họ đậu thì lượng đó đạt đến $200kg/ha$.

Ở nhiệt độ cao, nitơ có thể tương tác với hiđro, oxi, một số kim loại và một số ít hợp chất.

Lợi dụng hoạt tính kém của nitơ, người ta thường dùng nitơ để làm khí quyển trơ trong luyện kim, công nghiệp điện tử và công nghiệp thực phẩm.

Một dạng đặc biệt của nitơ, gọi là nitơ hoạt động, được tạo nên khi phóng điện mạnh qua khí nitơ dưới áp suất thấp. Sự phóng điện đó cho một khí màu vàng có thể tồn tại trong vài giờ sau khi đã ngừng phóng điện. Nitơ hoạt động gồm những nguyên tử N ở trạng thái cơ bản, chúng chỉ kết hợp lại rất chậm tạo thành phân tử N_2 ở trạng thái spin cao được kích động. Trạng thái này phát ra bức xạ màu vàng khi trở về trạng thái cơ bản.Nitơ hoạt động tương tác dễ dàng với nhiều nguyên tố kim loại (Hg, As, Zn, Cd, Na) và nguyên tố không kim loại (P, S) tạo nên nitrua. Một vài kim loại như đồng và vàng không tạo thành nitrua mà xúc tác cho quá trình chuyển nitơ hoạt động về nitơ phân tử. Nitrua của kim loại hoạt động là nitrua ion, chúng bị thủy phân mạnh. Nitrua của một số nguyên tố không kim loại ví dụ như BN, Si_3N_4 là nitrua cộng hóa trị, chúng bền với nước và axit ở nhiệt độ thường.

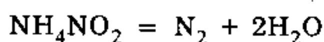
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Nitơ chiếm 78,03% thể tích của không khí, một cách gần đúng có thể coi thể tích không khí gồm có bốn phần N_2 và một phần O_2. Một khoáng vật có chứa nitơ là *diêm tiêu* natri ($NaNO_3$). Nitơ có trong mọi sinh vật dưới dạng hợp chất hữu cơ phức tạp như protein, axit nucleic, một số sinh tố và kích thích tố, chất màu của máu, clorophin v.v... Nitơ là một trong những nguyên tố dinh dưỡng chính đối với thực vật, bởi vậy những lượng lớn hợp chất của nitơ được thường xuyên cung cấp cho đất dưới dạng, phân đạm để nuôi cây trồng. Trong nước mưa có một lượng nhỏ axit nitrơ (HNO_2) và axit nitric (HNO_3), được tạo nên do hiện tượng phóng điện trong khí quyển.

Nitơ đã được Rơzơpho (d. Rutherford, 1749 – 1819) phát hiện năm 1772. Cũng trong thời gian đó nitơ đã được các ông Cavenđisơ (ở Anh) và Silơ (C. Sheele, 1742 – 1786, ở Thụy Điển) độc lập với nhau tách ra và nghiên cứu.

Một lượng rất lớn nitơ được sản xuất dùng để tổng hợp amoniac (NH_3) và từ hợp chất này người ta điều chế ra các loại phân đạm, axit nitric, thuốc nổ, v.v...

Trong công nghiệp, người ta điều chế nitơ bằng cách chưng cất phân đoạn không khí lỏng (xem điều chế oxi). Nitơ thu được còn chứa khí hiếm và những vết oxi. Trong nhiều trường hợp, tạp chất khí hiếm không gây trở ngại gì cả nhưng oxi thì lại khác. Để loại tạp chất oxi, người ta cho khí nitơ thu được đi qua đồng kim loại đốt nóng hoặc trộn với một ít khí hiđro rồi cho đi qua chất xúc tác platin.

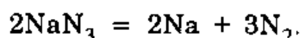
Trong phòng thí nghiệm, nitơ tinh khiết được điều chế bằng cách nhiệt phân dung dịch bão hòa muối amoni nitrit theo phản ứng.



$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Có thể thay NH_4NO_2 bằng hỗn hợp muối NH_4Cl và $NaNO_2$.

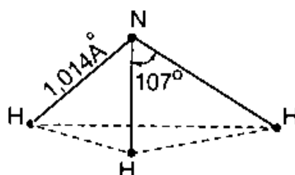
Nitơ rất tinh khiết điều chế được khi nhiệt phân muối natri azit theo phản ứng :



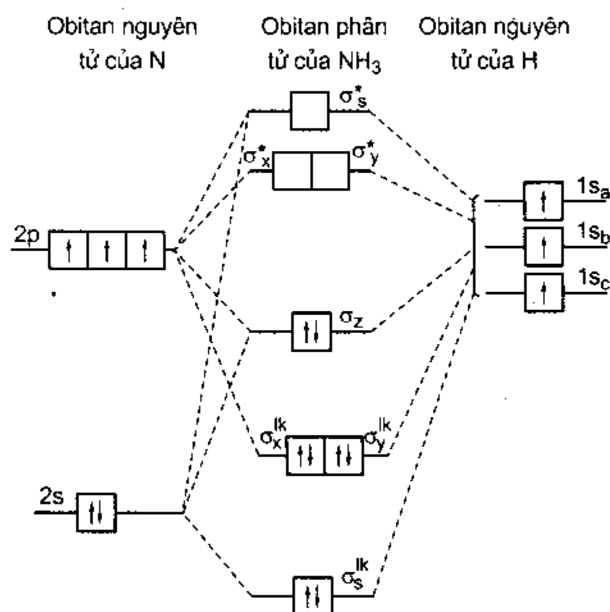
$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2.$$

Amoniac (NH_3)

Cấu tạo phân tử. Phân tử amoniac có cấu tạo hình chóp mà đáy là một tam giác đều :

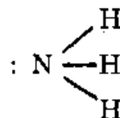


Trong đó nguyên tử nitơ ở đỉnh của hình chóp, ba nguyên tử hiđro ở các đỉnh của đáy tam giác đều. Góc HNH bằng 107°. Liên kết N – H có độ dài là 1,014*Å* và năng lượng trung bình là 385*kJ/mol*.



Hình 66 – Giản đồ năng lượng các MO trong phân tử NH_3

Phân tử NH_3 có cấu hình electron ở trạng thái cơ bản là : $(\sigma_s^{lk})^2\ (\sigma_x^{lk})^2\ (\sigma_y^{lk})^2\ (\sigma_z)^2$ (hình 66), phù hợp với công thức cấu tạo :



Do có cấu tạo như vậy amoniac là phân tử có cực tính lớn, momen lưỡng cực $\mu = 1,48D$ (so với 1,86*D* của H_2O).

Tính chất lí học. Amoniac là một khí không màu, mùi khai và xốc, nhẹ hơn không khí. Nó có nhiệt độ nóng chảy là −77,75°*C* và nhiệt độ sôi là −33,35°*C*. Là phân tử có cực, amoniac tan rất dễ trong nước, 1 lít nước ở 0°*C* hòa tan 1200*l*

khí NH_3, ở 20°C 700*l* NH_3. Hiện tượng tan nhiều của NH_3 ở trong nước được giải thích bằng sự tạo thành liên kết hiđro giữa phân tử NH_3 và phân tử H_2O. Dung dịch amoniac trong nước có tỉ khối bé hơn nước. Dung dịch amoniac đậm đặc bán trên thị trường thường có nồng độ 25% (về khối lượng) và tỉ khối 0,91.

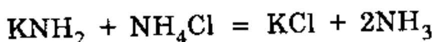
Do có cực tính lớn những phân tử amoniac có khả năng kết hợp với nhau nhờ liên kết hiđro cho nên nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và nhiệt hóa hơi của nó (22,82 *kJ/mol*) quá cao so với những hợp chất tương tự.

Amoniac lỏng có hằng số điện môi tương đối lớn nên là một dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất. Cũng như nước, amoniac lỏng tự phân li theo quá trình :



$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

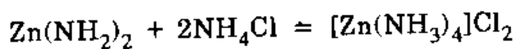
hằng số điện li rất bé, tích số ion của amoniac lỏng ở $-50°C$: $K_{-50°C} = C_{NH_4^+} C_{NH_2^-} = 2.10^{-33}$. Tương tự với nước, những chất nào khi tan trong amoniac lỏng mà làm tăng nồng độ NH_4^+ là axit và làm tăng nồng độ NH_2^- là bazơ. Ví dụ như trong amoniac lỏng NH_4Cl, NH_4NO_3 là axit mạnh và KNH_2, $Ba(NH_2)_2$ là bazơ. Phản ứng trung hòa giữa axit và bazơ trong amoniac lỏng là :



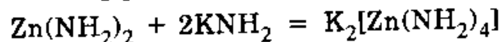
$$KNH_2 + NH_4Cl = KCl + 2NH_3$$

Những chất như $Zn(NH_2)_2$, $Al(NH_2)_3$ vừa tan trong axit vừa tan trong bazơ sẽ là chất lưỡng tính.

Ví dụ :

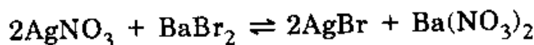


$$Zn(NH_2)_2 + 2NH_4Cl = [Zn(NH_3)_4]Cl_2$$



$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 = K_2[Zn(NH_2)_4]$$

Lợi dụng độ tan khác nhau của các muối ở trong amoniac và ở trong nước, đôi khi người ta có thể làm đảo ngược những phản ứng trao đổi ion thường thấy. Ví dụ cân bằng của phản ứng :



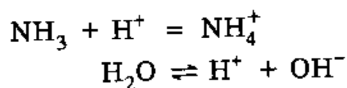
$$2AgNO_3 + BaBr_2 \rightleftharpoons 2AgBr + Ba(NO_3)_2$$

ở trong nước chuyển dịch thực tế hoàn toàn sang bên phải (vì AgBr rất ít tan trong nước) và ở trong amoniac lỏng, sang bên trái (vì $BaBr_2$ rất ít tan trong amoniac lỏng).

Amoniac lỏng có khả năng hòa tan các kim loại kiềm và kiềm thổ tạo nên dung dịch có màu lam thẫm (xem tính chất lí học của kim loại kiềm)

Tính chất hóa học. Về mặt hóa học amoniac là chất khá hoạt động. Với cặp electron tự do ở nitơ, amoniac có khả năng kết hợp dễ dàng với nhiều chất.

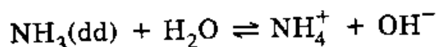
Khi tan trong nước, amoniac kết hợp với ion H^+ của nước tạo thành ion NH_4^+ và dung dịch trở nên có tính bazơ :



$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

và phản ứng tổng quát có thể viết là :



$$NH_3(dd) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

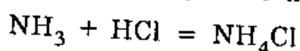
Hằng số phân li của NH_3 ở trong dung dịch ở 25°C là :

$$K = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{NH_3}(dd)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Như vậy dung dịch amoniac trong nước là một bazơ yếu. Trước đây người ta gán tính bazơ đó cho phân tử NH_4OH là sản phẩm kết hợp của NH_3 với H_2O nhưng thực ra không có những bằng chứng chứng minh sự tồn tại của phân tử đó. Khảo sát nhiệt độ hóa rắn của dung dịch amoniac, nhận thấy trong dung dịch đó có ba hiđrat bền ở nhiệt độ thấp là $2NH_3.H_2O$ (nđnc. là $-78,8^oC$), $NH_3.H_2O$ (nđnc. là -79^oC), và $NH_3.2H_2O$ (nđnc.-98^oC). Trong các hiđrat đó phân tử NH_3 liên kết với phân tử H_2O bằng liên kết hiđro chứ không có các ion NH_4^+, OH^- và phân tử NH_4OH.

Khi thêm axit mạnh như HCl, HNO_3, H_2SO_4 vào dung dịch amoniac, cân bằng trên đây chuyển dịch hoàn toàn sang bên phải. Đem cô dung dịch mới này sẽ được muối amoni như NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$.

Khí NH_3 kết hợp dễ dàng với khí HCl tạo nên muối NH_4Cl ở dạng khói trắng :



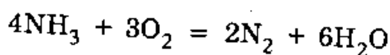
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Trong hóa học phân tích, người ta có thể dựa vào phản ứng này để nhận ra khí HCl.

Amoniac có thể kết hợp với nhiều muối kim loại tạo thành những amoniacat dạng tinh thể như $CaCl_2.8NH_3$, $CuSO_4.4NH_3$ v.v... Về sự tạo thành và về độ bền, amoniacat giống như hiđrat. Cũng như H_2O, nhờ có cặp electron tự do, phân tử NH_3 rất dễ tạo nên nhiều phức chất bền với ion kim loại chuyển tiếp.

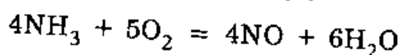
Amoniac còn có tính khử tuy không đặc trưng bằng khả năng kết hợp.

Khí amoniac có thể cháy khi đốt trong oxi cho ngọn lửa màu vàng tạo nên khí nitơ và nước :



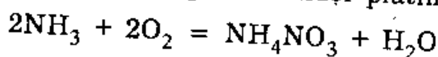
$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

Khi có platin hay hợp kim platin – rođi làm chất xúc tác ở 800 – 900°C, khí amoniac bị oxi không khí oxi hóa thành nitơ oxit :



$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

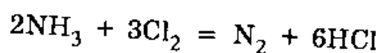
Trong trường hợp này người ta thổi nhanh hỗn hợp khí đi qua chất xúc tác. Nếu cho hỗn hợp khí đi chậm qua sợi amiăng chứa muội platin, phản ứng xảy ra khác :



$$2NH_3 + 2O_2 = NH_4NO_3 + H_2O$$

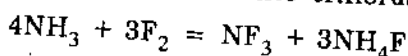
Clo và brom oxi hóa mãnh liệt amoniac ở trạng thái khí và trạng thái dung dịch.

Ví dụ :



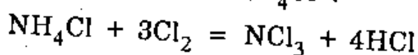
$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

Flo tác dụng với khí NH_3 tạo thành khí nitơ triflorua :



$$4NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3NH_4F$$

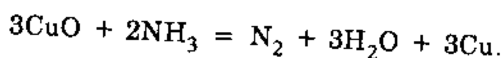
Iot tác dụng với dung dịch NH_3 tạo nên kết tủa màu đen có thành phần là $NI_3.NH_3$, ở trạng thái khô hợp chất này dễ nổ khi va chạm nhẹ. Chất lỏng NCl_3 được tạo nên khi khí clo tác dụng với dung dịch NH_4Cl :



$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

Đối với các chất oxi hóa khác, amoniac bền ở điều kiện thường. Khi đun nóng nó khử được oxit của một số kim loại.

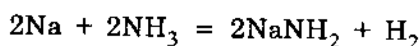
Ví dụ :



$$3CuO + 2NH_3 = N_2 + 3H_2O + 3Cu.$$

Ở nhiệt độ cao, những nguyên tử hiđro trong phân tử amoniac có thể được lần lượt thế bằng các kim loại hoạt động tạo thành amiđua (chứa nhóm NH_2^-), imiđua (chứa nhóm NH^{2-}) và nitrua (chứa ion N^{3-}).

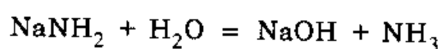
Ví dụ như khí amoniac tương tác với kim loại natri ở 300^oC tạo nên natri amiđua và hiđro:



$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

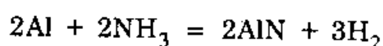
Các amiđua của kim loại kiềm khác cũng được tạo nên tương tự như vậy. Chúng tác dụng với nước giải phóng khí NH_3 :

Ví dụ :



$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$

Ở 800 - 900^oC, nhôm tương tác với khí amoniac tạo thành nhôm nitrua và hiđro :



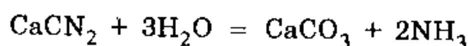
$$2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2$$

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Ở trong thiên nhiên khí amoniac được sinh ra trong quá trình thối rữa của các protit trong xác sinh vật và quá trình phân hủy ure có trong chất bài tiết của sinh vật dưới tác dụng của một số vi khuẩn.

Khí amoniac là sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất than cốc.

Trong công nghiệp, amoniac được dùng để sản xuất axit nitric, muối amoni, ure và sođa. Bản thân amoniac có thể dùng trực tiếp làm phân đạm.

Trước đây amoniac được điều chế bằng cách cho canxi xianamit tác dụng với hơi nước trong nồi áp suất :



$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

Ngày nay người ta dùng phương pháp hiện đại hơn rất nhiều là tổng hợp NH_3 từ các nguyên tố trong những điều kiện nhất định về nhiệt độ, áp suất và chất xúc tác :



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad \Delta H^o = -46{,}2\ kJ/mol$$

$$\Delta S^o = -96{,}3 J/mol.độ$$

Nitơ được chế bằng cách chưng cất phân đoạn không khí lỏng, hiđro được chế từ khí than hoặc khí thiên nhiên.

Phương pháp tổng hợp NH_3 từ nguyên tố với sắt là chất xúc tác do Habe (F.Haber) đề ra năm 1904 và đã được tặng giải thưởng Noben năm 1919, còn công nghệ sản xuất NH_3 được Bosơ (C. Bosch) phát triển và cũng đã được tặng giải thưởng Noben năm 1931.

Áp dụng quy tắc pha của Gip :

$$F + P = C + 2,$$

ở đây số cấu tử độc lập C bằng 2, số pha bằng 1, nên số độ tự do bằng F = 2 + 2 - - 1 = 3, nghĩa là có thể chọn 3 yếu tố tác dụng lên cân bằng để làm cho nó chuyển dịch về phía tạo nên NH_3 với hiệu suất cực đại. Ba yếu tố đó là : nhiệt độ, áp suất chung và tỉ lệ các chất phản ứng.

Về yếu tố nhiệt độ :

Ở áp suất 1*atm*, khi hệ đạt đến cân bằng thì :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

Giả thiết ΔH^o và ΔS^o ở đây không biến đổi theo nhiệt độ ta có :

$$-46.200 + T.96,3 = 0$$

$$T = 479$$

$$t^o \backsim 200^oC.$$

Trên 200^oC, $\Delta G > 0$, nghĩa là cân bằng chuyển dịch sang bên trái. Nhiệt độ 200^oC gọi là nhiệt độ nghịch chuyển, tức là nhiệt độ cực đại có thể dùng được ở áp suất $1atm$. Nhưng nhiệt độ một mặt làm chuyển dịch cân bằng, mặt khác làm biến đổi tốc độ phản ứng, tức là tốc độ đạt đến cân bằng. Ở 200^oC hoặc ở nhiệt độ thấp hơn, tốc độ đạt đến cân bằng là rất bé.

Để vượt khó khăn này người ta phải dùng chất xúc tác, ở đây là sắt kim loại được hoạt hóa bằng hỗn hợp Al_2O_3 và K_2O. Để tránh gây nhiễm độc chất xúc tác, cần phải tinh chế khí H_2 trước khi đưa vào tổng hợp.

Về yếu tố áp suất :

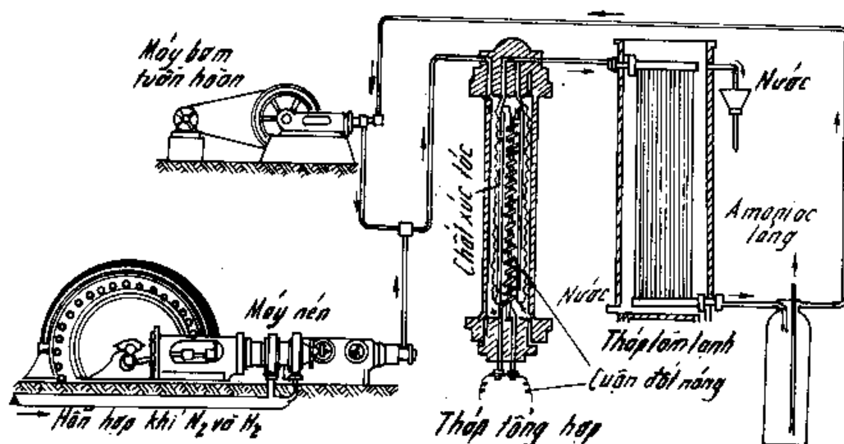
Áp suất càng tăng, cân bằng càng chuyển dịch sang bên phải.

Người ta đã tính được rằng ở áp suất $300atm$, quá trình tổng hợp tiến hành được ở 450^oC. Thực tế quá trình tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ $400 - 600^oC$ và dưới áp suất $200 - 1000atm$. Nhà máy phân đạm Hà Bắc tổng hợp NH_3 ở áp suất $320atm$ và nhiệt độ 500^oC. Nhà máy này được xây dựng từ năm 1975 và cuối năm 2000 đã được khởi công cải tạo và nâng cấp công nghệ.

Về yếu tố tỉ lệ của các chất phản ứng :

Người ta đã tính được rằng hiệu suất tạo thành NH_3 là cực đại khi tỉ lệ của N_2 và H_2 được lấy đúng bằng tỉ lệ các hệ số của chúng ở trong phương trình phản ứng, nghĩa là bằng $\frac{1}{3}$.

Trong những điều kiện thích hợp như trên, hiệu suất chuyển hóa NH_3 cũng chỉ tới 20 – 25%. Hóa lỏng amoniac và đưa hỗn hợp khí N_2 và H_2 trở lại chu trình sản xuất. Sơ đồ của một thiết bị tổng hợp amoniac được trình bày trên hình 67. Amoniac lỏng thu được có độ tinh khiết 99,9%.



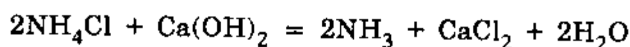
Hình 67 – Sơ đồ thiết bị tổng hợp NH_3

Ngày nay do kĩ thuật áp suất cao được phát triển người ta có thể tổng hợp NH_3 từ các nguyên tố ở nhiệt độ 850°C và dưới áp suất 4500*atm* với hiệu suất của phản ứng là 97% mà không cần có chất xúc tác.

Song song với những hướng phát triển đó, một hướng khác đang được nghiên cứu là tìm phương pháp tổng hợp amoniac trong những điều kiện nhẹ nhàng như của thiên nhiên. Ví dụ tạo nên những phức chất có khả năng kết hợp với nitơ phân tử của khí quyển rồi thủy phân những sản phẩm kết hợp này để giải phóng khí amoniac.

Trong phòng thí nghiệm, khí amoniac có thể điều chế bằng cách đun sôi dung dịch đậm đặc của amoniac hoặc cho vôi bột tác dụng với muối amoni.

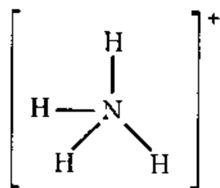
Ví dụ :



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Để làm khô khí NH_3, cho khí đi qua KOH rắn hoặc CaO mới nung.

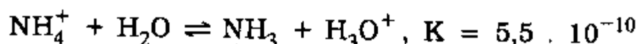
Muối amoni và gốc amoni tự do



Ion amoni NH_4^+ có cấu tạo hình tứ diện đều với bốn nguyên tử H ở đỉnh và nguyên tử nitơ trung tâm :

Ion amoni có bán kính là 1,43Å, gần tương đương với các ion kim loại Rb^+ = 1,48 và K^+ = 1,44Å. Do đó muối amoni giống với muối kim loại kiềm. Muối amoni cũng đồng hình với muối kim loại kiềm. Chúng thường có kiến trúc kiểu NaCl hay kiểu CsCl. Hầu hết muối amoni đều dễ tan và phân li mạnh ở trong nước. Axit cloroplatinic $H_2[PtCl_6]$ đều tạo nên muối tan ít với các ion kim loại kiềm cũng như với ion NH_4^+.

Chỗ khác với muối kim loại kiềm là muối amoni bị thủy phân trong dung dịch cho môi trường axit :

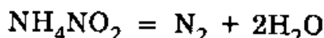


$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+,\ K = 5,5 \,.\, 10^{-10}$$

Có những muối bị thủy phân hoàn toàn, ví dụ như $(NH_4)_2S$.

Các muối amoni còn khác với muối kim loại kiềm là đều kém bền với nhiệt. Tùy thuộc vào bản chất của axit tạo nên muối, phản ứng nhiệt phân của muối amoni xảy ra một cách khác nhau :

Muối của axit có tính oxi hóa như axit nitrơ (HNO_2), axit nitric (HNO_3) khi được đun nóng, axit được giải phóng sẽ oxi hóa NH_3 thành N_2 hay oxit của nitơ.



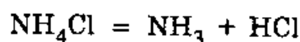
$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Muối của axit dễ bay hơi khi đun nóng sẽ phân hủy theo quá trình ngược với phản ứng kết hợp.

Ví dụ :



$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

Các muối $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 phân hủy ở ngay nhiệt độ thường:



$$(NH_4)_2CO_3 = NH_3 + NH_4HCO_3$$



$$NH_4HCO_3 = NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Trong thực tế người ta thường dùng muối NH_4HCO_3 để gây xốp cho các loại bánh.

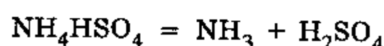
Muối của axit khó bay hơi và nhiều nấc, khi đun nóng biến thành muối axit và giải phóng amoniac.

Ví dụ :

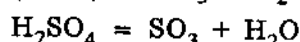


$$(NH_4)_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NH_3$$

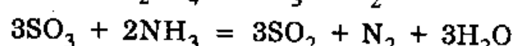
Tiếp tục đun nóng thêm, muối axit sẽ phân hủy. Ví dụ như muối NH_4HSO_4 phân hủy theo các phản ứng sau :



$$NH_4HSO_4 = NH_3 + H_2SO_4$$



$$H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$$

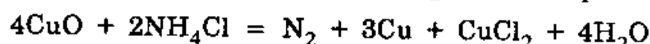


$$3SO_3 + 2NH_3 = 3SO_2 + N_2 + 3H_2O$$

Muối amoni trong thực tế được dùng nhiều để làm phân đạm. Quan trọng hơn hết là các muối NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ và NH_4NO_3. Một muối amoni thông dụng là NH_4Cl.

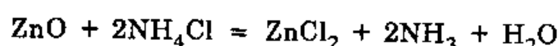
Amoni clorua. Amoni clorua là chất ở dạng tinh thể không màu dễ tan trong nước và có vị đắng. Khi đun nóng nó không nóng chảy mà thăng hoa ở nhiệt độ 350°C. Thực ra sự thăng hoa đó chỉ là bề ngoài. Hơi của nó không gồm có những phân tử NH_4Cl mà là hỗn hợp của hai khí NH_3 và HCl, khi để nguội những khí này lại kết hợp với nhau tạo thành những hạt NH_4Cl nhỏ và có màu trắng nhìn giống như khói. Lợi dụng tính chất này, NH_4Cl được dùng để tạo khói mù trong chiến tranh, chẳng hạn như trong lựu đạn mù, ngoài thuốc để gây nổ còn có thêm NH_4Cl để gây mù.

Khi đun nóng, NH_4Cl có thể tương tác với các oxit kim loại. Với oxit của những kim loại kém hoạt động, ví dụ như đồng, nó tương tác theo phản ứng :



$$4CuO + 2NH_4Cl = N_2 + 3Cu + CuCl_2 + 4H_2O$$

Với oxit của những kim loại hoạt động, ví dụ như kẽm, nó tương tác theo phản ứng :

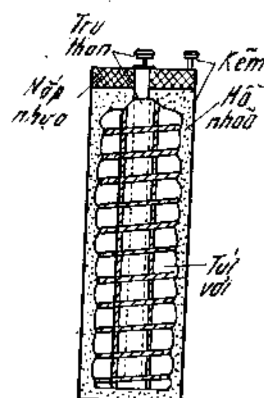


$$ZnO + 2NH_4Cl = ZnCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

Lợi dụng tính chất này, người ta dùng NH_4Cl để đánh sạch bề mặt kim loại trước khi hàn.

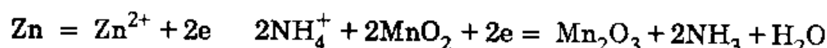
Trong thực tế NH_4Cl còn được dùng làm chất điện li trong pin khô và dùng trong công nghiệp nhuộm vải.

Pin khô (hình 68) gồm một vỏ ngoài bằng kẽm, vỏ này đồng thời là cực âm. Cực dương là một trụ bằng than chì nằm ở chính giữa. Xung quanh trụ than là một túi vải đựng hỗn hợp bột mịn của than chì và mangan đioxit. Nằm giữa túi vải và vỏ kẽm là lớp hồ gạo trộn với NH_4Cl. Khi nối hai điện cực với một bóng đèn thì có dòng điện. Dòng điện đó được sinh ra nhờ các phản ứng :



Hình 68 – Pin khô

ở cực âm | ở cực dương



$$Zn = Zn^{2+} + 2e \qquad 2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e = Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Một phần những ion Zn^{2+} kết hợp với NH_3 tạo thành ion phức $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

Pin khô được dùng rộng rãi trong thực tế, ví dụ như làm pin đèn, chạy đài bán dẫn...

Amoni clorua cũng giống như các muối amoni khác thường được điều chế bằng cách cho khí NH_3 đi qua dung dịch axit tương ứng.

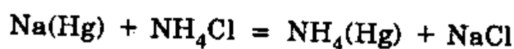
Gốc amoni tự do. Qua sự giống nhau giữa muối amoni và muối kim loại kiềm, vấn đề được đặt ra là có gốc NH_4 tự do giống như có các kim loại kiềm tự do hay không ?

Hiện nay người ta chưa tách riêng ra được gốc NH_4 tự do, nhưng có một số dẫn chứng cho thấy gốc đó có tồn tại nhưng rất kém bền.

Khi điện phân dung dịch muối amoni ở trong amoniac lỏng ở nhiệt độ -95^oC, nhận thấy ở cực âm có các khí NH_3 và H_2 bay lên. Nếu cực âm làm bằng thủy ngân thì thu được một khối nhờn như mỡ. Đó là hỗn hống amoni, do gốc NH_4 tự do tan trong thủy ngân tạo nên. Hỗn hống này chỉ bền ở nhiệt độ rất thấp, ở nhiệt độ cao hơn nó phân hủy thành NH_3 và H_2.

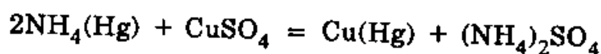
Hỗn hống amoni đó cũng được tạo nên khi cho hỗn hống natri tác dụng với dung dịch đậm đặc của muối amoni.

Ví dụ :



$$Na(Hg) + NH_4Cl = NH_4(Hg) + NaCl$$

Khi tác dụng với muối đồng, hỗn hống amoni giải phóng đồng kim loại, nghĩa là đẩy đồng ra khỏi muối :

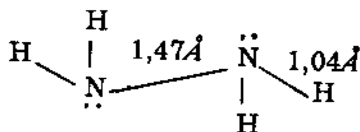


$$2NH_4(Hg) + CuSO_4 = Cu(Hg) + (NH_4)_2SO_4$$

Như vậy gốc NH_4 có tính chất như một kim loại và về mức độ hoạt động nó kém hơn kim loại kiềm và mạnh hơn đồng.

Hiđrazin (N_2H_4)

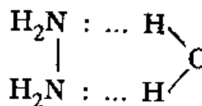
Phân tử hiđrazin có cấu tạo :



Độ dài của liên kết N – N là 1,47Å, của liên kết N – H là 1,04Å, góc HNH cũng như góc NNH là vào khoảng 110°. Hiđrazin có cấu hình không gian không đối xứng, giống như H_2O_2, cho nên nó là phân tử có cực tính lớn, momen lưỡng cực của nó bằng $\mu \backsim 1,85D$.

Hiđrazin là một chất lỏng không màu, hơi nặng hơn nước, có mùi khó chịu và bốc khói mạnh ở trong không khí. Nó hóa rắn ở 2°C, sôi ở 114°C và rất độc.

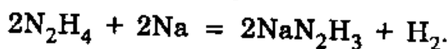
Hiđrazin có những tính chất tương tự amoniac. Trong hiđrazin lỏng cũng có hiện tượng trùng hợp phân tử nhờ liên kết hiđro. Hiđrazin tan trong nước và rượu theo mọi tỉ lệ, với nước nó tạo nên hiđrat $N_2H_4.H_2O$ trong đó N_2H_4 liên kết với H_2O bằng liên kết hiđro :



Có lẽ do có cấu tạo như vậy cho nên hiđrat này khá bền.

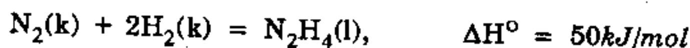
Hiđrat hiđrazin $N_2H_4.H_2O$ là một chất lỏng nhớt và bốc khói trong không khí. Nó hóa rắn ở –51,7°C và sôi ở 120°C. Khi được chưng cất trên một lượng lớn NaOH, hiđrat mất nước biến thành hiđrazin khan.

Hiđrazin là một dung môi ion hóa rất tốt đối với nhiều chất (hằng số điện môi $\varepsilon = 53$ ở 22°C). Giống với amoniac lỏng, hiđrazin cũng hòa tan kim loại kiềm tạo thành dung dịch màu lam nhưng ở đây giải phóng dẫn khí hiđro theo phản ứng :



$$2N_2H_4 + 2Na = 2NaN_2H_3 + H_2.$$

Hiđrazin là hợp chất thu nhiệt :

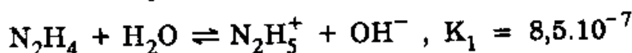


$$N_2(k) + 2H_2(k) = N_2H_4(l), \qquad \Delta H^o = 50kJ/mol$$

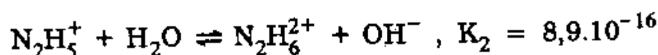
nhưng nó khá bền, chỉ dễ phân hủy khi có mặt những chất xúc tác.

Về mặt hóa học, hiđrazin là một trong những chất hoạt động.

Nó là một bazơ hai nấc và yếu hơn amoniac :

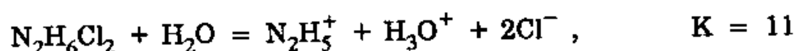


$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^- , \quad K_1 = 8,5.10^{-7}$$



$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftharpoons N_2H_6^{2+} + OH^- , \quad K_2 = 8,9.10^{-16}$$

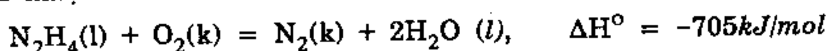
Do đó hiđrazin tạo nên hai loại muối : muối chứa cation $N_2H_5^+$, ví dụ như N_2H_5Cl (thường viết là $N_2H_4.HCl$) và muối chứa cation $N_2H_6^{2+}$, ví dụ như $N_2H_6Cl_2$ và $N_2H_6SO_4$ (thường viết là $N_2H_4.2HCl$ và $N_2H_4.H_2SO_4$). Các muối của hiđrazin đều dễ tan, muối của $N_2H_5^+$ tương đối bền trong nước, còn muối của $N_2H_6^{2+}$ thủy phân nhanh chóng theo phản ứng :



$$N_2H_6Cl_2 + H_2O = N_2H_5^+ + H_3O^+ + 2Cl^- , \qquad K = 11$$

Giống với nước và amoniac, hiđrazin có thể kết hợp với một số muối của kim loại tạo nên những sản phẩm kết hợp, ví dụ như $CrCl_2.2N_2H_4$, $Co(ClO_4).3N_2H_4$.

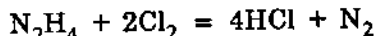
Hiđrazin là chất khử mạnh, mạnh hơn amoniac. Nó có thể cháy trong không khí và phát ra nhiều nhiệt :



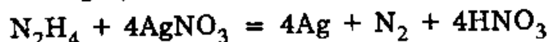
$$N_2H_4(l) + O_2(k) = N_2(k) + 2H_2O\ (l), \qquad \Delta H^o = -705 kJ/mol$$

cho nên hiđrazin và những dẫn xuất của nó được dùng để làm nhiên liệu cho tên lửa. Trong dung dịch, nó có thể khử được halogen, các ion MnO_4^- , Fe^{3+}, IO_3^- và khử các muối kim loại quý đến kim loại. Trong các phản ứng đó, hiđrazin tạo nên N_2.

Ví dụ :



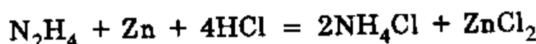
$$N_2H_4 + 2Cl_2 = 4HCl + N_2$$



$$N_2H_4 + 4AgNO_3 = 4Ag + N_2 + 4HNO_3$$

Tuy nhiên với những chất khử như Zn, Sn, Sn^{2+}, hiđrazin bị khử đến NH_3.

Ví dụ :

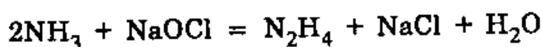


$$N_2H_4 + Zn + 4HCl = 2NH_4Cl + ZnCl_2$$

Hiđrazin được dùng trong nhiều tổng hợp hữu cơ, trong công nghiệp chất dẻo, cao su, thuốc trừ sâu, chất nổ và trong hóa học phân tích.

Phương pháp tốt nhất để sản xuất hiđrazin trong công nghiệp là cho natri hipoclorit tương tác với dung dịch amoniac khi có gelatin làm chất xúc tác.

Phản ứng tổng quát có thể viết là :



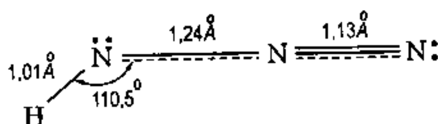
$$2NH_3 + NaOCl = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

Chưng cất sản phẩm hiđrat thu được $N_2H_4.H_2O$ sẽ được hiđrazin khan.

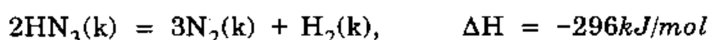
Hiđro azit (HN_3)

Hiđro azit cũng là hợp chất của H và N nhưng không liên quan gì với NH_3 và N_2H_4.

Phân tử HN_3 có cấu tạo :



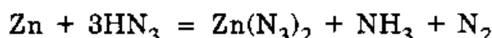
Hiđro azit là một chất lỏng linh động không màu, có mùi khó chịu, độc, hóa rắn ở -80^oC và sôi ở 37^oC. Vì kém bền, azit dễ phân hủy thành nguyên tố khi đun nóng hoặc va chạm, nên rất dễ gây nổ :



$$2HN_3(k) = 3N_2(k) + H_2(k), \qquad \Delta H = -296kJ/mol$$

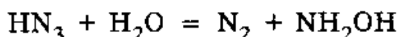
Hiđro azit tan vô hạn ở trong nước. Trong dung dịch nước, hiđro azit bền hơn và là một axit yếu ($K = 1,8.10^{-5}$) yếu tương đương với axit axetic. Dung dịch axit đó được gọi là *axit hiđrazoic.*

Ví dụ :



$$Zn + 3HN_3 = Zn(N_3)_2 + NH_3 + N_2$$

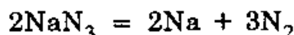
Nó tác dụng với NH_3 tạo thành NH_4N_3 (hay N_4H_4), với hiđrazin tạo thành $N_2H_5N_3$ (hay N_5H_5). Trong dung dịch loãng, axit đó còn phân hủy dần theo phản ứng :



$$HN_3 + H_2O = N_2 + NH_2OH$$

Muối của axit đó gọi là *azit*. Người ta đã biết được azit của nhiều kim loại. Azit của các kim loại nặng thường rất dễ nổ ; chì azit, thủy ngân azit nổ khi va đập cho nên thực tế $Pb(N_3)_2$ được dùng để làm mồi nổ. Azit của kim loại kiềm và kiềm thổ bền hơn nhiều, khi đun nóng đến 300^oC hay cao hơn nữa chúng phân hủy hoàn toàn nhưng êm dịu.

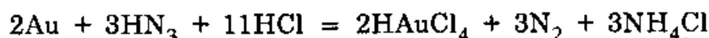
Ví dụ :



$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2$$

Axit hiđrazoic là chất oxi hóa mạnh, hỗn hợp của nó với axit clohiđric đặc nóng có thể hòa tan vàng, platin giống như cường thủy.

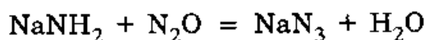
Ví dụ :



$$2Au + 3HN_3 + 11HCl = 2HAuCl_4 + 3N_2 + 3NH_4Cl$$

Ion azit N_3^- có tính chất tương tự ion halogenua và thường được coi là ion halogenua giả tuy nhiên phân tử halogen giả $(N_3)_2$ thì không có. Về độ tan, muối azit giống nhiều với muối halogenua. Azit kim loại kiềm thổ dễ tan trong nước, các muối AgN_3, $Pb(N_3)_2$ và $Hg_2(N_3)_2$ cũng ít tan như các muối halogenua. Ion N_3^- cũng tạo nên những phức chất tương tự như ion halogenua.

Axit hiđrazoic được tạo nên khi cho NaN_3 tương tác với axit sunfuric, NaN_3 được điều chế trong công nghiệp bằng cách cho khí N_2O đi qua $NaNH_2$ đun nóng ở 190^oC :



$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$$

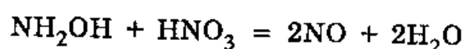
Hiđroxilamin (NH_2OH)

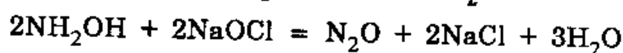
Hidroxilamin được coi là sản phẩm thế một nguyên tử H trong NH_3 bằng nhóm OH và công thức là NH_2OH. Về nhiều tính chất, nó có vị trí trung gian giữa amoniac và nước.

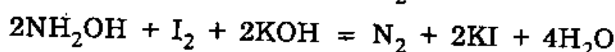
Hiđroxilamin là chất ở dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở 33^oC dưới áp suất và sôi ở 58^oC dưới áp suất 22 *mmHg*. Nó rất kém bền, phân hủy dần ở nhiệt độ thường. Khi đun nóng hay chưng cất ở trong chân không, hiđroxilamin phân hủy thành NH_3, N_2, N_2O, H_2O và trên 100^oC có thể gây nổ. Nó hút ẩm mạnh và tan trong nước theo bất kì tỉ lệ nào, dễ tan trong rượu nhưng không tan trong benzen.

Do có cặp electron tự do ở nguyên tử nitơ, hiđroxilamin dễ kết hợp với nhiều chất giống như amoniac. Khi tan trong nước nó kết hợp với nước tạo thành hiđrat $NH_2OH.H_2O$. Trong nước nó là một bazơ yếu, yếu hơn amoniac. Khi tương tác với axit, nó tạo nên muối hiđroxilamoni, ví dụ như $(NH_3OH)Cl$, $(NH_3OH)_2SO_4$. Muối hiđroxilamoni bền hơn hiđroxilamin, nhưng kém bền hơn muối amoni. Chúng tan trong nước và bị thủy phân. Giống với amoniac và nước, hiđroxilamin dễ kết hợp với muối của một số kim loại tạo nên những sản phẩm kết hợp, ví dụ như $MgCl_2.2NH_2OH$, $ZnCl_2.2NH_2OH$.

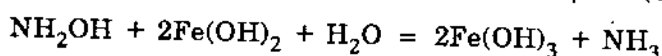
Trong dung dịch kiềm, hiđroxilamin là chất khử mạnh, nhưng yếu hơn hiđrazin. Trong thực tế nó thường được dùng làm chất khử. Nó khử được muối vàng và thủy ngân đến kim loại nhưng không khử được muối platin. Nó tác dụng với axit nitric hipoclorit, iot tạo nên NO, N_2O, N_2 :


$$NH_2OH + HNO_3 = 2NO + 2H_2O$$

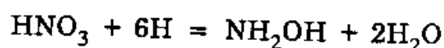

$$2NH_2OH + 2NaOCl = N_2O + 2NaCl + 3H_2O$$


$$2NH_2OH + I_2 + 2KOH = N_2 + 2KI + 4H_2O$$

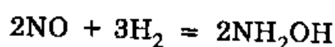
Ngoài ra nó cũng thể hiện tính oxi hóa. Nó oxi hóa được $Fe(OH)_2$ đến $Fe(OH)_3$:


$$NH_2OH + 2Fe(OH)_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3 + NH_3$$

Trong phòng thí nghiệm, hiđroxilamin có thể điều chế bằng cách điện phân axit nitric với cực âm làm bằng chì, trong đó axit nitric được khử theo sơ đồ :


$$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O$$

hoặc bằng cách cho hỗn hợp khí NO và H_2 đi qua huyền phù platin (chất xúc tác) trong dung dịch HCl loãng :

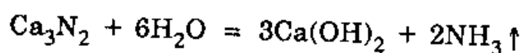

$$2NO + 3H_2 = 2NH_2OH$$

Nitrua kim loại

Cũng như cacbua kim loại, nitrua kim loại được chia ra làm hai nhóm : *nitrua ion* và *nitrua xâm nhập*. Tuy nhiên cấu tạo của chúng chưa được nghiên cứu kĩ như đối với cacbua kim loại.

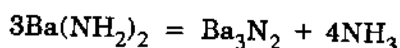
Các kim loại kiềm, kiềm thổ Zn, Cd và Tl tạo nên nitrua ion, trong đó chứa cation kim loại và anion N^{3-} (1,71Å). Nitrua ion bị thủy phân tạo thành hiđroxit và amoniac.

Ví dụ :


$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

Các nitrua ion được tạo nên khi các nguyên tố tương tác trực tiếp với nhau hoặc nhiệt phân amiđua kim loại.

Ví dụ :


$$3Ba(NH_2)_2 = Ba_3N_2 + 4NH_3$$

Các kim loại chuyển tiếp tạo nên nitrua xâm nhập có cấu tạo và tính chất tương tự borua và cacbua xâm nhập. Những nguyên tử nitơ chiếm các lỗ trống trong mạng lưới gói ghém sít sao của kim loại. Những nitrua này thường có công thức không hợp thức (vì thiếu nitơ) ví dụ như VN, Mo_2N, W_2N, Fe_4N, Mn_4N. Về dạng bề ngoài, độ cứng và độ dẫn điện, chúng giống với kim loại. Cũng như các borua và cacbua xâm nhập,

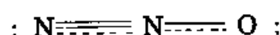
chúng rất cứng và khó nóng chảy. Một ví dụ điển hình là VN nóng chảy ở 2570°C và có độ cứng nằm giữa 9–10. Nitrua xâm nhập cũng khá trơ về mặt hóa học.

Các nitrua xâm nhập thường có thể điều chế bằng cách đốt bột kim loại trong khí N_2 hoặc NH_3 ở nhiệt độ khoảng 1200°C.

Oxit của nitơ

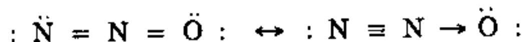
Nitơ tạo nên 8 oxit : N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, N_2O_5, NO_3 và N_2O_6. Hai oxit sau cùng rất kém bền nên không đặc trưng.

Đinitơ oxit (N_2O). Phân tử đinitơ oxit có cấu tạo đường thẳng tương tự với phân tử CO_2 nhưng không đối xứng :



$$: N \equiv N = O :$$

Với các độ dài của liên kết N – N là 1,26$\mathring{A}$ và của liên kết N – O là 1,186$\mathring{A}$. Độ dài của liên kết N – N ở đây không phù hợp với liên kết ba N ≡ N (1,10$\mathring{A}$) hay liên kết đôi N = N (1,25$\mathring{A}$) và độ dài của liên kết N – O cũng không phù hợp với liên kết đôi N = O (1,14$\mathring{A}$) hay liên kết đơn N – O (1,36$\mathring{A}$). Điều này cho thấy đinitơ oxit tồn tại đồng thời dưới hai dạng phân tử có cấu tạo như sau :



$$: \ddot{N} = N = \ddot{O} : \leftrightarrow : N \equiv N \rightarrow \ddot{\underset{..}{O}} :$$

Phân tử N_2O còn có tổng số electron giống với phân tử CO_2, cả hai oxit này ở trạng thái rắn có mạng lưới tinh thể giống nhau.

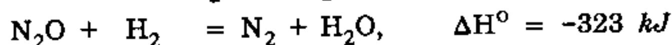
Đinitơ oxit là một khí không màu, có mùi tương đối dễ chịu. Nó hóa rắn ở –91°C và hóa lỏng ở –89°C. Trong thực tế N_2O lỏng được đựng trong những bình thép. Khi người ta thở phải một lượng ít khí N_2O thì có cảm giác say và hay cười, nên khí này được gọi là "khí vui". Khi thở phải một lượng nhiều thì bị mê. Trong y học người ta dùng một hỗn hợp gồm có 20% O_2 và 80% N_2O để gây mê trong những ca mổ xẻ nhẹ. Ưu điểm của thuốc gây mê này là chóng được loại ra khỏi cơ thể nên ít gây nên những cảm giác khó chịu sau khi được gây mê.

Ở nhiệt độ thường, N_2O bền nên kém hoạt động. Nhưng khi đun nóng đến khoảng 500°C, nó phân hủy thành nguyên tố :

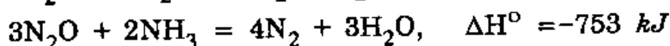


$$2N_2O = 2N_2 + O_2 \qquad \Delta H^o = -163\ kJ$$

cho nên khi đun nóng nó có thể tương tác với tất cả những chất có thể tương tác với oxi. Ví dụ như nó tương tác với các kim loại kiềm tạo nên hỗn hợp nitrat nitrit và nitơ. Than, photpho và nhiều hợp chất hữu cơ đang cháy dở trong không khí có thể tiếp tục cháy trong khí N_2O. Những hỗn hợp của N_2O và H_2, hay với NH_3 sẽ nổ khi được đốt cháy.

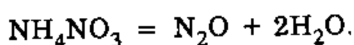


$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O, \qquad \Delta H^o = -323\ kJ$$



$$3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O, \qquad \Delta H^o = -753\ kJ$$

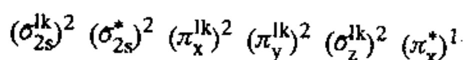
Đinitơ oxit thường được điều chế bằng cách nhiệt phân muối NH_4NO_3 ở nhiệt độ 250°C :



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Phản ứng này phát nhiệt nên chỉ cần đun nóng lúc ban đầu, khi phản ứng đã bắt đầu xảy ra, thôi đun để tránh hiện tượng nổ (trên 300°C NH_4NO_3 phân hủy nổ : $2NH_4NO_3 = 2N_2 + 4H_2O + O_2$). Sản phẩm khí N_2O thu được thường có lẫn 1–2% NO, khí này có thể được loại dễ dàng khi cho sản phẩm khí đó đi qua dung dịch $FeSO_4$.

Nitơ oxit (NO) Phân tử NO có cấu hình electron :



$$(\sigma_{2s}^{lk})^2 (\sigma_{2s}^{*})^2 (\pi_x^{lk})^2 (\pi_y^{lk})^2 (\sigma_z^{lk})^2 (\pi_x^{*})^1$$

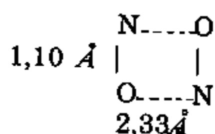
hay cấu tạo :



: N ≡ O :

vạch chấm giữa N và O chỉ *liên kết ba electron* hay còn gọi liên kết một electron. Như vậy giữa N và O có $2\frac{1}{2}$ liên kết. Điều này phù hợp với độ dài của liên kết đó là 1,14Å.

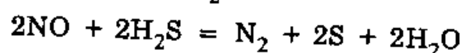
Là phân tử có một số lẻ electron nhưng NO không có những tính chất đặc trưng cho loại phân tử đó, chẳng hạn như không có màu ở trạng thái khí nó không thể hiện rõ khuynh hướng trùng hợp phân tử nhờ sự ghép đôi của các electron độc thân. Trong khi đó ở các trạng thái lỏng và rắn, nitơ oxit gồm những đime liên kết yếu có cấu tạo :



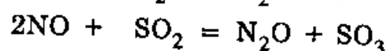
Trong số những phân tử có số lẻ electron, NO là phân tử tương đối bền và kém hoạt động.

Nitơ oxit là một khí không có màu, rất độc, khó hóa rắn (nđnc. là −163°C) và khó hóa lỏng (nđs. là −150°C). Nó ít tan trong nước, 1 lít nước ở 0°C hòa tan 0,074l khí NO.

Tuy là hợp chất thu nhiệt nitơ oxit khá bền với nhiệt, ở 530°C nó chưa phân hủy rõ rệt. Photpho đang cháy yếu khi được đưa vào khí NO sẽ bị tắt nhưng photpho đang cháy mạnh sẽ tiếp tục cháy. Hỗn hợp NO và H_2 gây nổ khi đun nóng. Khí H_2S khử NO đến N_2, khí SO_2 khử NO đến N_2O :

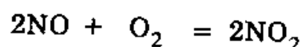


$$2NO + 2H_2S = N_2 + 2S + 2H_2O$$



$$2NO + SO_2 = N_2O + SO_3$$

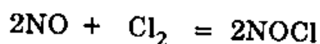
Nitơ oxit kết hợp rất dễ dàng với oxi tạo thành NO_2 :



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Nó tương tác với flo, clo, brom tạo thành nitrozoni halogenua.

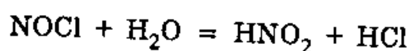
Ví dụ :



$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

Nitrozoni clorua là khí màu nâu độc, hóa lỏng ở −6°C, hóa rắn ở −60°C, dễ tách nguyên tử clo ra nên được dùng để clo hóa các chất.

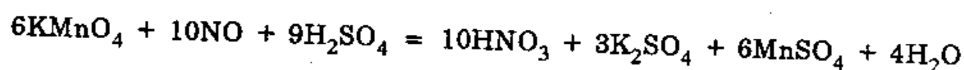
Trong dung dịch, nó bị thủy phân :



$$NOCl + H_2O = HNO_2 + HCl$$

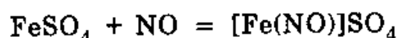
Những chất oxi hóa mạnh như kali pemanganat ($KMnO_4$) axit hipoclorơ (HOCl) và anhiđric cromic (CrO_3) oxi hóa NO đến HNO_3.

Ví dụ :



$$6KMnO_4 + 10NO + 9H_2SO_4 = 10HNO_3 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O$$

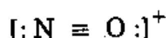
Ngoài tính chất oxi hóa khử, NO còn có khả năng kết hợp với muối của nhiều kim loại, ví dụ như tạo nên với dung dịch $FeSO_4$ một hợp chất màu nâu thẫm :



$$FeSO_4 + NO = [Fe(NO)]SO_4$$

và khi đun nóng dung dịch này, khí NO lại bay ra.

Trong các hợp chất như NOCl, $NOHSO_4$, có mặt ion nitrozoni NO^+. Ion NO^+ có ít hơn phân tử NO một electron nên bền hơn NO và liên kết ở trong ion là liên kết ba :



$$[:N \equiv O:]^+$$

Ion NO^+ có cùng số electron như phân tử CO và ion CN^- nên có khả năng tạo nên các phức chất với các kim loại chuyển tiếp, tuy ở mức độ kém hơn và trong các điều kiện hơi khác. Ví dụ như những hợp chất : $Fe(NO)_2(CO)_2$, $Co(CO)_6NO$.

Năm năm gần đây rộ lên nhiều công trình nghiên cứu về NO. Các nhà sinh học và hóa sinh phát hiện được NO trong nhiều cơ quan quan trọng của người ta như não, tim, gan, thận và tìm thấy nó có liên quan đến nhiều chức năng sinh học lớn.

Khí NO có thể tổng hợp trực tiếp từ nguyên tố ở nhiệt độ cao :



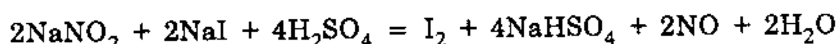
$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO, \qquad \Delta H^o = 90{,}25\ kJ/mol$$

Cho hỗn hợp hai khí N_2 và O_2 với tỉ lệ bằng nhau đi qua ngọn lửa hồ quang có nhiệt độ khoảng 4000°*C*, hiệu suất của phản ứng cũng chỉ 10%. Vì là phản ứng thu nhiệt cho nên người ta không làm nguội từ từ sản phẩm phản ứng mà làm nguội nhanh đến dưới 1200°*C* để khí NO khỏi phân hủy thành nguyên tố. Phương pháp này tiêu thụ nhiều năng lượng mà hiệu suất phản ứng lại thấp nên không được dùng trong công nghiệp.

Trong công nghiệp người ta điều chế NO từ NH_3 để rồi điều chế axit nitric (xem điều chế HNO_3).

Trong phòng thí nghiệm, NO thường được điều chế bằng tương tác của đồng kim loại với dung dịch axit nitric 3M. Khí NO tương đối tinh khiết có thể điều chế bằng các phản ứng ở trong dung dịch nước.

Ví dụ :



$$2NaNO_2 + 2NaI + 4H_2SO_4 = I_2 + 4NaHSO_4 + 2NO + 2H_2O$$

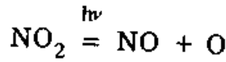
Khói mù quang hóa. Khí NO được tạo nên khi có sấm sét và khi đốt các nhiên liệu hóa thạch như xăng, dầu và than mỏ. Bởi vậy trong khí xả của ô tô, nhà máy lọc dầu và các nhà máy nhiệt điện luôn luôn có khí NO.

Khí NO gây nên hai tác hại đối với khí quyển của chúng ta. Nó kết hợp với oxi và nước trong không khí góp phần vào hiện tượng *mưa axit*. Mặt khác khí NO cùng với những hiđro cacbon chưa cháy của nhiên liệu, dưới tác dụng của tia tử ngoại của ánh sáng Mặt Trời gây nên *khói mù quang hóa*.

Khói mù quang hóa là lớp khói mù màu nâu thường xuất hiện trên bầu trời của nhiều đô thị lớn trên thế giới vào thời tiết nóng. Đây là một trong một số ví dụ về sự gây ô nhiễm môi trường không khí.

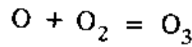
Quá trình tạo thành khói mù quang hóa là rất phức tạp. Ở đây chỉ trình bày những phản ứng chủ yếu cho thấy rõ vai trò của khí NO trong quá trình.

Khí NO kết hợp với oxi không khí tạo thành khí NO_2. Khí này phân hủy dưới tác dụng của tia tử ngoại tạo nên oxi nguyên tử :



$$NO_2 \overset{h\nu}{=} NO + O$$

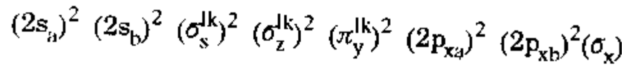
rồi oxi nguyên tử tác dụng với O_2 tạo nên ozon :



$$O + O_2 = O_3$$

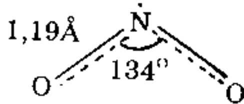
Các khí O_3, NO, NO_2 và hiđrocacbon tham gia vào nhiều phản ứng quang hóa học tạo nên những sản phẩm có thể là anđêhit, nitrat hữu cơ với công thức chung là $C_xH_yO_zNO_2$... Những sản phẩm được sinh ra như vậy cùng với bụi trong không khí tạo thành những hạt sương mù quang hóa. Sương mù quang hóa có hại đối với sức khỏe của dân đô thị.

Nitơ dioxit (NO_2) và dinitơ tetraoxit (N_2O_4). Phân tử NO_2 là phân tử có góc với cấu hình electron (hình 69) :



$$(2s_a)^2\ (2s_b)^2\ (\sigma_s^{lk})^2\ (\sigma_z^{lk})^2\ (\pi_y^{lk})^2\ (2p_{xa})^2\ (2p_{xb})^2(\sigma_x)$$

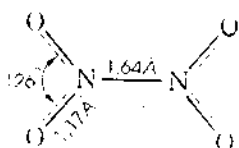
phù hợp với cấu tạo :

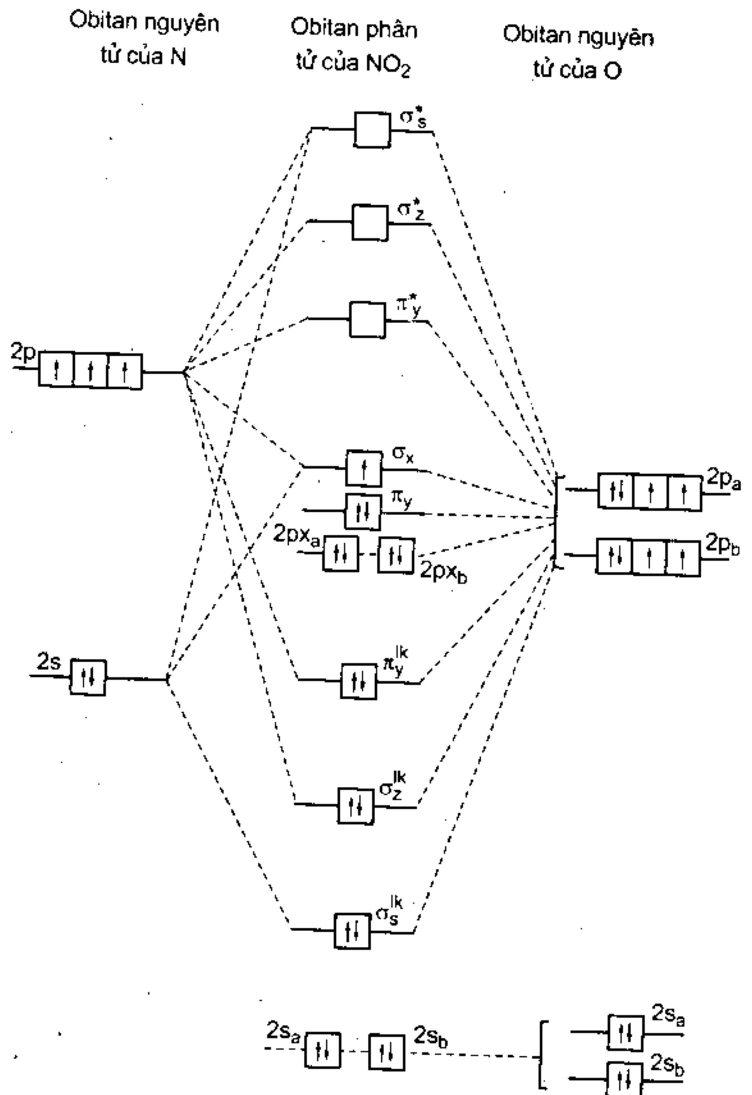


Theo phương pháp VB, trong phân tử NO_2 nitơ ở trạng thái lai hóa sp^2. Hai obitan lai hóa được dùng để tạo nên liên kết σ giữa N và O, còn lại một obitan lai hóa tự do có một electron độc thân. Một obitan 2p không lai hóa còn lại của nitơ có một electron độc thân được dùng để tạo thành liên kết π với một trong hai nguyên tử oxi, nói cách khác liên kết π đó không định chỗ.

Khí NO_2 có màu nâu đỏ, nặng hơn không khí, có mùi khó chịu và độc.

Là một phân tử có số lẻ electron, ngoài tính có màu, phân tử NO_2 dễ trùng hợp lại thành phân tử N_2O_4 nhờ sự ghép đôi của hai electron độc thân ở nguyên tử N. Phân tử N_2O_4 có cấu tạo :





Hình 69 – Giản đồ năng lượng các MO trong phân tử NO_2

Khác với NO_2, phân tử N_2O_4 không có màu và là nghịch từ.

Như đã biết, hỗn hợp hai oxit NO_2 và N_2O_4 ở trạng thái cân bằng với nhau :

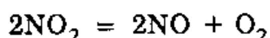


$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \quad ; \quad \Delta H^o = -61{,}5\ kJ$$

và cân bằng đó phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ.

Ở trạng thái rắn, oxit tồn tại hoàn toàn dưới dạng phân tử N_2O_4; ở trạng thái lỏng, N_2O_4 phân li một phần : ở nhiệt độ nóng chảy (−11,2°*C*) chất lỏng chứa 0,01% NO_2 và có màu vàng nhạt, ở nhiệt độ sôi (21,15°*C*) chất lỏng chứa 0,1% NO_2 và có màu nâu đỏ. Ở 100°*C*, hơi chứa đến 90% NO_2 và đến 140°*C*, N_2O_4 phân li hoàn toàn.

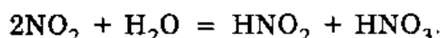
Ở 150°*C* khí NO_2 đã phân hủy rõ rệt theo phản ứng :



$$2NO_2 = 2NO + O_2$$

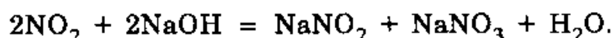
và ở 600°*C* phân hủy hoàn toàn. Bởi vậy than, lưu huỳnh và photpho có thể cháy tiếp tục trong khí NO_2.

Các oxit NO_2 và N_2O_4 tương tác với nước tạo thành axit nitrơ và axit nitric :



$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3.$$

cho nên nó tương tác với dung dịch kiềm tạo thành muối nitrit và muối nitrat :



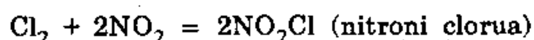
$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O.$$

Như vậy các oxit NO_2 và N_2O_4 có thể coi là một anhiđrit hỗn hợp của axit nitrơ và axit nitric.

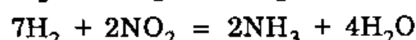
Khí NO_2 vừa có tính oxi hóa vừa có tính khử.

Nó có thể tương tác với một số nguyên tố không - kim loại, với hiđro và kim loại.

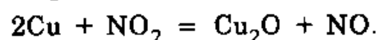
Ví dụ :



$$Cl_2 + 2NO_2 = 2NO_2Cl \text{ (nitroni clorua)}$$

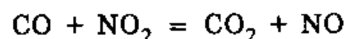


$$7H_2 + 2NO_2 = 2NH_3 + 4H_2O$$

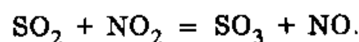


$$2Cu + NO_2 = Cu_2O + NO.$$

Nó oxi hóa CO thành CO_2, SO_2 thành SO_3 :



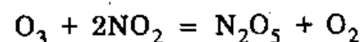
$$CO + NO_2 = CO_2 + NO$$



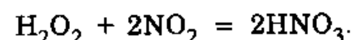
$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO.$$

Nó gây nổ với hơi của các hợp chất hữu cơ.

Nhưng với những chất oxi hóa mạnh, NO_2 thể hiện tính khử :

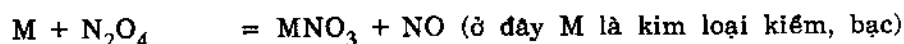


$$O_3 + 2NO_2 = N_2O_5 + O_2$$

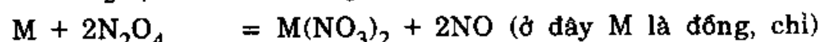


$$H_2O_2 + 2NO_2 = 2HNO_3.$$

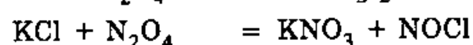
Mặt khác tuy không phải là dung môi rất tốt vì có hằng số điện môi bé (ε = 2,47), N_2O_4 lỏng có khả năng hòa tan một số chất nhờ tương tác với những chất đó. Nó hòa tan hiđro cacbua, rượu, ete và những hợp chất hữu cơ khác. Nó tương tác với một số kim loại, muối clorua, clorat :



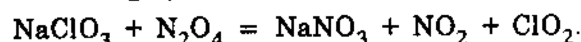
$$M + N_2O_4 = MNO_3 + NO \text{ (ở đây M là kim loại kiềm, bạc)}$$



$$M + 2N_2O_4 = M(NO_3)_2 + 2NO \text{ (ở đây M là đồng, chì)}$$

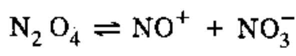


$$KCl + N_2O_4 = KNO_3 + NOCl$$



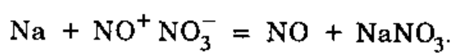
$$NaClO_3 + N_2O_4 = NaNO_3 + NO_2 + ClO_2.$$

Trong nhiều phản ứng của N_2O_4 lỏng hoặc dung dịch của nó trong ete, nhận thấy nó như là muối nitrozoni của axit nitric $NO^+NO_3^-$, nghĩa là có thể ion hóa như sau :



$$N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$$

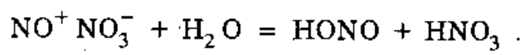
và tương tác của N_2O_4 lỏng với natri kim loại chẳng hạn có thể biểu diễn là :



$$Na + NO^+NO_3^- = NO + NaNO_3.$$

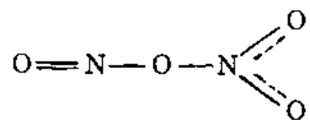
Coi hợp chất nitrozoni là muối nitrat của một hợp chất phân li rất yếu là HNO_2 (hay HONO), chúng ta dễ dàng hiểu tương tác của N_2O_4 với nước và kiềm.

Ví dụ :

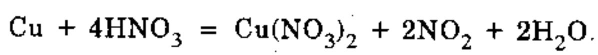


$$NO^+NO_3^- + H_2O = HONO + HNO_3 .$$

Như vậy ở trạng thái lỏng, N_2O_4 có thể tạo nên phân tử không bền chỉ tồn tại ở nhiệt độ thấp và có cấu tạo :



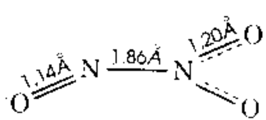
Trong công nghiệp, NO_2 là sản phẩm trung gian để điều chế HNO_3. Nó được tạo nên khi cho khí NO tương tác với oxi. Trong phòng thí nghiệm, khí NO_2 có thể điều chế bằng tương tác của đồng kim loại với axit nitric đặc :



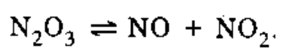
$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Chú ý : Các khí NO và NO_2 là những chất gây ô nhiễm môi trường không khí. Chúng cũng có tác dụng bào mòn tầng ozon. Những khí này thường sinh ra do hoạt động tự nhiên của vi khuẩn và do phản ứng đốt cháy các nhiên liệu như than, củi, xăng, dầu.

Dinitơ trioxit (N_2O_3). Đinitơ trioxit ở trạng thái rắn có màu lam nhạt, nóng chảy ở -102^oC, sôi ở -26^oC và phân hủy ở -10^oC. Hơi của nó gồm những phân tử có cấu tạo :



Ở trạng thái lỏng và hơi, nó phân hủy mạnh theo phản ứng :

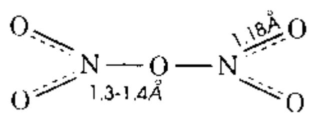


$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2.$$

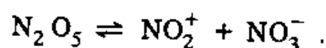
Về hình thức có thể coi N_2O_3 là anhiđrit của axit nitrơ.

Đinitơ trioxit rắn được điều chế bằng cách trộn NO với NO_2 theo tỉ lệ thể tích bằng nhau rồi hạ thấp nhiệt độ đến dưới -100^oC.

Dinitơ pentaoxit (N_2O_5). Ở trạng thái khí cũng như khi tan trong dung môi CCl_4, đinitơ pentaoxit ở dạng phân tử với cấu tạo :

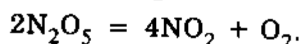


Ở trạng thái rắn, nó ở dưới dạng nitroni nitrat $NO_2^+NO_3^-$. Gần đây người ta đã xác định được rằng ion nitroni NO_2^+ có cấu tạo đường thẳng và đối xứng, với độ dài của liên kết N – O là 1,15Å (so với CO_2 là phân tử có cùng số electron cũng có cấu tạo đường thẳng và đối xứng, với độ dài liên kết C – O là 1,16Å). Công thức của N_2O_5 ở trạng thái rắn cũng phù hợp với sự phân li của nó ở trong các axit khan như HNO_3, H_2SO_4 và H_3PO_4 :



$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- .$$

Ở điều kiện thường, đinitơ pentaoxit là chất ở dạng tinh thể trong suốt, không màu, dễ chảy rữa trong không khí. Nó nóng chảy ở 30°C và sôi ở 45°C (có phân hủy). Nó kém bền, phân hủy chậm thành NO_2 và O_2 ở nhiệt độ thường :

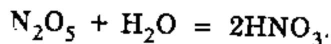


$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2.$$

Khi đun nóng, nó có thể phân hủy nổ. Quá trình phân hủy của N_2O_5 thực ra có cơ chế phức tạp hơn. Phản ứng phân hủy của N_2O_5 ở trong pha khí đã được nghiên cứu rất nhiều và là phản ứng căn bản mà trên đó người ta phát triển lí thuyết về tốc độ phản ứng.

Đinitơ pentaoxit là chất oxi hóa mạnh. Nhiều phản ứng của N_2O_5 ở trong pha khí phụ thuộc vào sự phân hủy của nó thành NO_2 và NO_3.

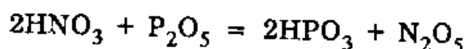
Là anhiđrit axit, đinitơ pentaoxit tan trong nước tạo thành axit nitric :



$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Khi tác dụng với H_2O_2 tinh khiết ở nhiệt độ -80°C, N_2O_5 tạo nên *axit penitric* HNO_4 là hợp chất rất dễ nổ.

Ở trong phòng thí nghiệm, nó có thể được điều chế bằng cách dùng photpho pentaoxit để làm mất nước của axit nitric :

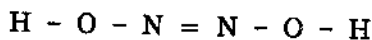


$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$$

Axit hiponitrơ ($H_2N_2O_2$)

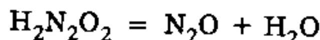
Người ta đã biết được những oxiaxit sau đây của nitơ : axit hiponitrơ ($H_2N_2O_2$), axit hiponitric ($H_2N_2O_3$), axit nitrơ (HNO_2), axit nitroxilic (H_2NO_2), axit nitric (HNO_3) và axit penitric (HNO_4). Quan trọng hơn hết đối với thực tế là axit nitrơ và axit nitric.

Axit hiponitrơ. $H_2N_2O_2$ về hình thức được coi là hiđrat $N_2O.H_2O$. Nó có cấu tạo :



$$H - O - N = N - O - H$$

Axit hiponitrơ là chất dạng tinh thể không màu, không bền, dễ phân hủy nổ khi va chạm nhẹ. Ở nhiệt độ thường nó phân hủy dần theo phản ứng :



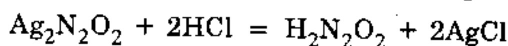
$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O$$

nhưng phản ứng ngược không thể xảy ra, nghĩa là N_2O không phải là anhiđrit của axit đó.

Axit hiponitrơ tan nhiều trong nước, rượu, ete và là axit rất yếu ($K_1 = 9.10^{-8}$ và $K_2 = 1.10^{-11}$). Nó có khả năng oxi hóa và khả năng khử nhưng đều rất yếu.

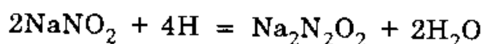
Muối *hiponitrit* bền hơn axit, $Na_2N_2O_2$ tan nhiều trong nước còn $Ag_2N_2O_2$ là kết tủa màu vàng không tan trong nước.

Axit hiponitrơ được tạo nên khi muối của nó tác dụng với axit clohiđric :



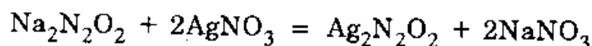
$$Ag_2N_2O_2 + 2HCl = H_2N_2O_2 + 2AgCl$$

Muối hiponitrit được tạo nên khi hỗn hống Na(Hg) tác dụng với dung dịch $NaNO_2$, natri kim loại tác dụng với nước tạo nên hiđro, hiđro mới sinh tác dụng với $NaNO_2$ theo phản ứng :



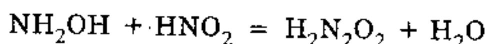
$$2NaNO_2 + 4H = Na_2N_2O_2 + 2H_2O$$

Muối bạc hiponitrit được tạo nên theo phản ứng :



$$Na_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = Ag_2N_2O_2 + 2NaNO_3$$

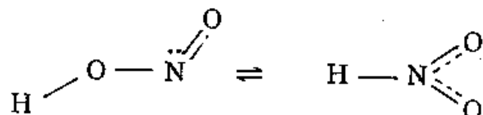
Axit hiponitrơ còn có thể điều chế bằng tác dụng của hiđroxilamin với axit nitrơ :



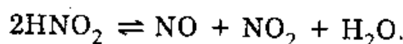
$$NH_2OH + HNO_2 = H_2N_2O_2 + H_2O$$

Axit nitrơ (HNO_2)

Axit nitrơ có lẽ có hai kiến trúc có thể chuyển hóa lẫn nhau :

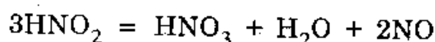


Axit nitrơ chỉ tồn tại ở trạng thái khí và trong dung dịch nước. Ở trong pha khí có cân bằng :



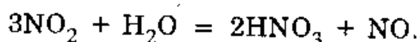
$$2HNO_2 \rightleftharpoons NO + NO_2 + H_2O.$$

Dung dịch nước của axit nitrơ không bền, nhanh chóng bị phân hủy, nhất là khi đun nóng :



$$3HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2NO$$

Bởi vậy khi khí NO_2 tan trong nước thì thực tế tạo nên HNO_3 và NO theo phản ứng :

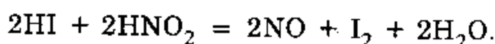


$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Do không bền, axit nitrơ rất hoạt động về mặt hóa học. Nó vừa có tính oxi hóa vừa có tính khử.

Tuy không phải là chất oxi hóa mạnh như axit nitric (sẽ xét sau), axit nitrơ với nitơ có số oxi hóa thấp hơn tỏ ra có khả năng phản ứng cao hơn, nghĩa là nó có thể phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn và với tốc độ lớn hơn. Axit nitrơ oxi hóa được axit iothiđric (HI) đến I_2, dung dịch SO_2 đến H_2SO_4, ion Fe^{2+} đến ion Fe^{3+} v.v... còn bản thân nó biến thành NO.

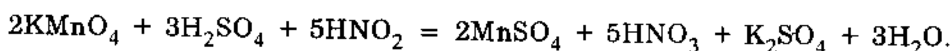
Ví dụ :



$$2HI + 2HNO_2 = 2NO + I_2 + 2H_2O.$$

Với những chất oxi hóa mạnh như $KMnO_4$, MnO_2, PbO_2, axit nitrơ bị oxi hóa đến axit nitric.

Ví dụ :

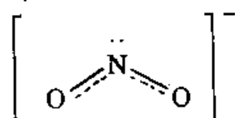


$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5HNO_2 = 2MnSO_4 + 5HNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Trong dung dịch nước, axit nitrơ là một axit yếu ($K_a = 4{,}5.10^{-4}$), hơi mạnh hơn axit cacbonic.

Muối của nó gọi là *nitrit*, muối nitrit bền hơn axit nhiều. Hầu hết muối nitrit dễ tan trong nước, muối ít tan là $AgNO_2$. Cũng như ion NO_2^-, đa số muối nitrit không có màu.

Trong muối nitrit, ion NO_2^- có cấu tạo :



trong đó nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^2, hai obitan lai hóa tham gia tạo thành liên kết σ với hai nguyên tử O và một obitan lai hóa có cặp electron tự do. Một obitan 2p còn lại không lai hóa của nitơ có một electron độc thân tạo nên liên kết π không định chỗ với hai nguyên tử O. Hiện nay các số liệu về cấu tạo ion NO_2^- chưa được thống nhất và người ta cũng chưa biết được nguyên nhân của sự không thống nhất đó.

Nhờ có cặp electron tự do ở nitơ, ion NO_2^- có khả năng tạo nên liên kết cho – nhận với ion kim loại. Một phức chất thường gặp là natri cobantinitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Đây là thuốc thử dùng để phát hiện ion K^+ nhờ tạo thành kết tủa $K_3[Co(NO_2)_6]$ màu vàng.

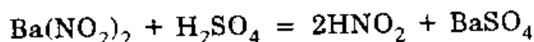
Nitrit kim loại kiềm bền với nhiệt, chúng không phân hủy khi nóng chảy mà chỉ phân hủy ở trên 500°*C*. Nitrit của các kim loại khác kém bền hơn, bị phân hủy khi đun nóng, chẳng hạn như $AgNO_2$ phân hủy ở 140°*C*, $Hg(NO_2)_2$ ở 75°*C*.

Trong môi trường axit, muối nitrit có tính oxi hóa và tính khử như axit nitrơ.

Axit nitrơ cũng như muối $NaNO_2$ được dùng rộng rãi trong công nghiệp hóa học, nhất là công nghiệp phẩm nhuộm azo.

Dung dịch axit nitrơ được điều chế dễ dàng khi axit hóa dung dịch muối nitrit.

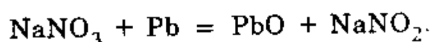
Ví dụ :



$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + BaSO_4$$

Muối $NaNO_2$ có thể điều chế bằng tương tác của cacbon, chì hay sắt với $NaNO_3$ nóng chảy (khoảng 400°C).

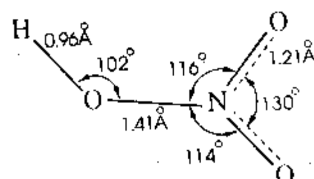
Ví dụ :



$$NaNO_3 + Pb = PbO + NaNO_2.$$

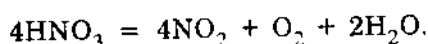
Axit nitric (HNO_3).

Ở trạng thái hơi, phân tử axit nitric có cấu tạo phẳng :



Tính chất lí học. Axit nitric tinh khiết là một chất lỏng không màu, bốc khói mạnh trong không khí và có tỉ khối là 1,52. Nó hóa rắn ở −41°*C* và sôi ở 86°*C*.

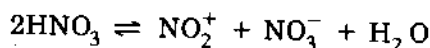
Axit nitric tinh khiết kém bền, dễ bị phân hủy dưới tác dụng của ánh sáng và nhiệt :



$$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O.$$

Khí NO_2 sinh ra lại tan vào axit nitric làm cho chất lỏng từ không màu trở nên có màu vàng.

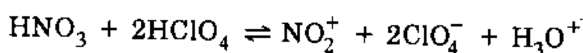
Bản thân axit nitric tinh khiết tự ion hóa như sau :



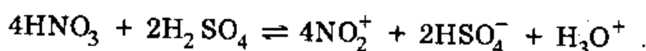
$$2HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$$

trong đó nồng độ của mỗi loại ion là 0,51 *mol/l* ở nhiệt độ -10^oC.

Khi tan trong dung môi có khả năng cho proton mạnh hơn, như axit sunfuric và axit pecloric, axit nitric phân li cho ion nitroni NO_2^+ :



$$HNO_3 + 2HClO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + 2ClO_4^- + H_3O^+$$

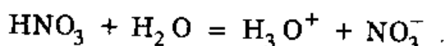


$$4HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 4NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+ .$$

Quá trình phân li này tạo nên nhiều ion nitroni hơn sự tự ion hóa của axit nitric.

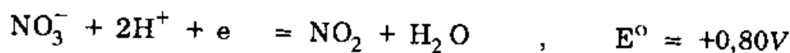
Axit nitric đặc tan trong nước theo bất kì tỉ lệ nào. Nó tạo nên với nước *hỗn hợp đồng sôi* chứa 69,2% axit và sôi ở $121,8^oC$ dưới áp suất thường. Khi chưng cất dung dịch axit loãng hơn thì trước hết nước bay hơi cùng với một lượng ít axit và khi chưng cất dung dịch đậm đặc hơn thì trước hết axit bay hơi cùng với một lượng ít nước, đến khi cả dung dịch loãng cũng như dung dịch đặc đạt đến nồng độ 69,2% thì toàn bộ chất lỏng được chưng cất ở một nhiệt độ không đổi là $121,8^oC$ cho đến hết, giống như một chất lỏng tinh khiết. Dung dịch axit đậm đặc thường bán trên thị trường có tỉ khối 1,41 và nồng độ 68 – 69% nghĩa là gần 15M.

Tính chất hóa học. Trong nước, một dung môi có khả năng cho proton kém hơn, axit nitric phân li theo kiểu axit :

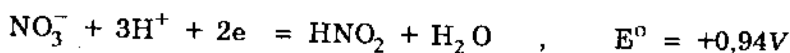


$$HNO_3 + H_2O = H_3O^+ + NO_3^- .$$

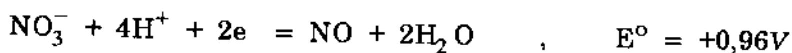
Trong dung dịch có nồng độ dưới 2M, nó tác dụng như một axit mạnh. Khi tương tác với kim loại hoạt động, nó giải phóng hiđro. Nhưng với nồng độ axit cao hơn, khả năng oxi hóa tăng lên nhờ có ion NO_3^- tham gia vào các phản ứng hóa học. Trong điều kiện đó, ion NO_3^- oxi hóa mạnh hơn nhiều so với ion H_3O^+, như đã thấy qua các thế điện cực sau :



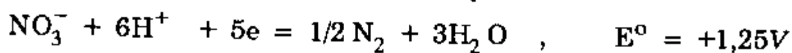
$$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O \quad , \quad E^o = +0,80V$$



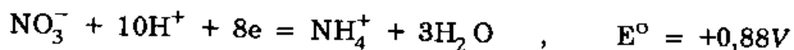
$$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O \quad , \quad E^o = +0,94V$$



$$NO_3^- + 4H^+ + 2e = NO + 2H_2O \quad , \quad E^o = +0,96V$$



$$NO_3^- + 6H^+ + 5e = 1/2\,N_2 + 3H_2O \quad , \quad E^o = +1,25V$$

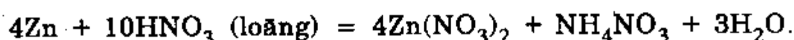


$$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O \quad , \quad E^o = +0,88V$$

Axit nitric có thể tương tác với hầu hết kim loại trừ Au, Pt, Rh, Ta và Ir và với một số nguyên tố không kim loại như C, P, As, S. Trong những tương tác này, axit nitric thường bị khử đến một số sản phẩm là những hợp chất của nitơ ở tất cả các số oxi hóa như HNO_2, NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_2OH và NH_3. Hợp chất nào sẽ là sản phẩm chủ yếu của sự khử axit nitric là tùy thuộc vào nồng độ của axit, nhiệt độ và bản chất của chất khử.

Nói chung những kim loại có thế điện cực khá nhỏ hơn thế điện cực của hiđro sẽ khử axit nitric đến N_2O, N_2, NH_2OH và NH_3.

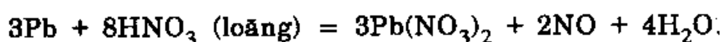
Ví dụ :



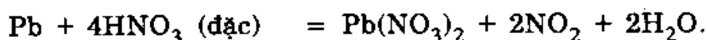
$$4Zn + 10HNO_3 \text{ (loãng)} = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Những kim loại khác khử axit nitric đặc đến NO_2 và khử axit nitric loãng (3M đến 6M) đến NO.

Ví dụ :



$$3Pb + 8HNO_3 \text{ (loãng)} = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$



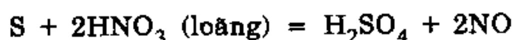
$$Pb + 4HNO_3 \text{ (đặc)} = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Hiện tượng này được giải thích rằng : sản phẩm chủ yếu lúc đầu của quá trình khử axit nitric đậm đặc có lẽ là axit nitrơ. Axit này không bền, phân hủy thành NO và NO_2. Khi NO_2 tương tác với nước của dung dịch loãng tạo ra axit nitric và khí NO theo phản ứng thuận nghịch :

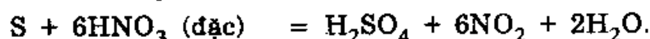


$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO.$$

Khi nồng độ của axit tăng lên, cân bằng của phản ứng đó chuyển dịch về phía tạo thành NO_2. Bởi vậy sản phẩm chủ yếu của quá trình khử axit nitric loãng là khí NO và axit nitric đặc là khí NO_2. Kết quả như vậy cũng thu được khi axit nitric tương tác với một số nguyên tố không – kim loại như C, P, As, S ; trong đó những nguyên tố này thường bị oxi hóa đến oxiaxit ứng với số oxi hóa cao nhất :



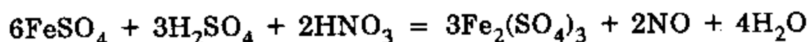
$$S + 2HNO_3 \text{ (loãng)} = H_2SO_4 + 2NO$$



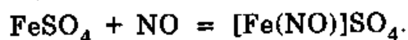
$$S + 6HNO_3 \text{ (đặc)} = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O.$$

Điều lạ là một số kim loại thông thường như Fe, Al và Cr không những không tương tác với axit nitric đặc mà còn được axit đó *thụ động hóa*, nghĩa là sau khi đã được nhúng vào axit nitric đặc những kim loại này sẽ không tương tác với những axit mà trước đó chúng tương tác dễ dàng. Bản chất của quá trình thụ động hóa đó cũng chưa biết thật rõ ràng nhưng có lẽ trong đó có vai trò của sự tạo thành màng oxit rất mỏng và khó tan.

Giống axit nitrơ, axit nitric đặc oxi hóa ion Fe^{2+} đến ion Fe^{3+} còn bản thân axit được khử đến NO. Khi có dư ion Fe^{2+}, NO sẽ kết hợp với ion đó cho hợp chất có màu nâu và kém bền :



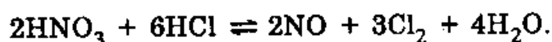
$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$



$$FeSO_4 + NO = [Fe(NO)]SO_4.$$

Dựa vào hai phản ứng này, trong hóa học phân tích người ta cũng nhận ra axit nitric.

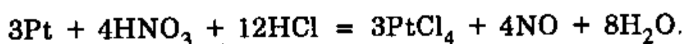
Khác với axit nitrơ, axit nitric loãng không oxi hóa được HI đến I_2. Tuy nhiên axit đặc oxi hóa được không những HI mà cả HCl :



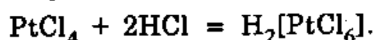
$$2HNO_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2NO + 3Cl_2 + 4H_2O.$$

Hỗn hợp của một thể tích axit nitric đặc và ba thể tích axit clohiđric đặc được gọi là *cường thủy*. Cường thủy oxi hóa mạnh hơn axit nitric nhiều, chẳng hạn nó có thể hòa tan vàng, platin. Trong hoạt tính đó của cường thủy có vai trò của clo mới sinh và sự tạo thành phức chất của ion Cl^-.

Ví dụ :



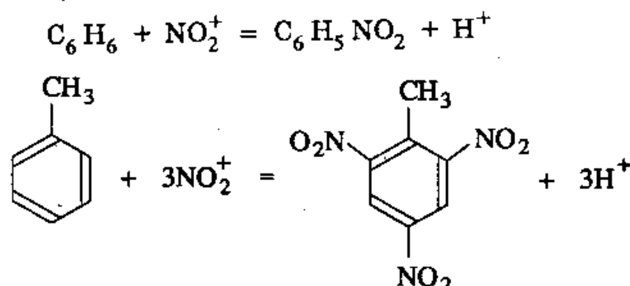
$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O.$$



$$PtCl_4 + 2HCl = H_2[PtCl_6].$$

Sự tự ion hóa của HNO_3 tinh khiết giải thích một tính chất quan trọng nữa của axit nitric là khả năng thay thế H trong hợp chất hữu cơ bằng ion nitroni (NO_2^+), gọi là *phản ứng nitro hóa*. Phản ứng này xảy ra đặc biệt dễ dàng khi có mặt axit sunfuric và được dùng rộng rãi trong hóa học hữu cơ. Ví dụ như axit nitric tác dụng với benzen, toluen tạo thành nitrobenzen, trinitrotoluen khi có mặt axit sunfuric theo phản ứng ion :

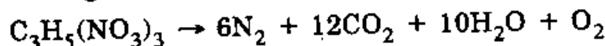
$$C_6H_6 + NO_2^+ = C_6H_5NO_2 + H^+$$



Ở đây axit sunfuric có vai trò làm tăng nồng độ của ion NO_2^+ như đã thấy ở trên (xem tính chất lí học)

Do phản ứng nitro hóa, những hợp chất hữu cơ, kể cả da người, khi tiếp xúc với axit nitric đặc đều trở thành vàng vì đa số hợp chất nitro có màu vàng.

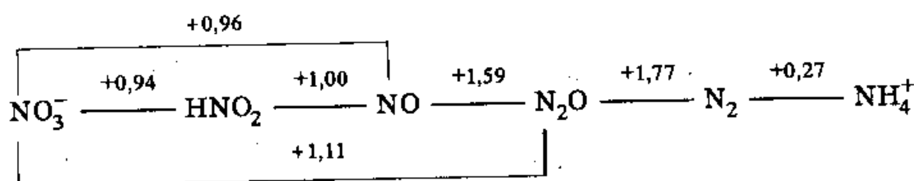
Hai hợp chất nitro được dùng làm thuốc nổ là *trinitrotoluen* (viết tắt là TNT) và *nitroglixerin* ($C_3H_5(NO_3)_3$). Khi đun nóng hoặc va đập chúng phân hủy nhanh chóng, phát nhiều nhiệt và sinh ra một lượng lớn sản phẩm khí nên gây nổ mạnh. Ví dụ như nitroglixerin (hay trinitrat glixerin) phân hủy theo phản ứng :



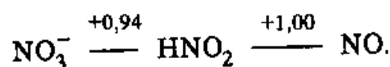
$$C_3H_5(NO_3)_3 \rightarrow 6N_2 + 12CO_2 + 10H_2O + O_2$$

TNT là chất rắn còn nitroglixerin là chất lỏng. Để dễ bảo quản và vận chuyển, nhà khoa học Noben lần đầu tiên đã trộn nitroglixerin với một loại đất chứa silic (gọi là kizengua) và ông đã đặt tên cho hỗn hợp đó là *dinamit*.

Sơ đồ thế điện cực. Qua các hợp chất đã xét của nitơ, ta nhận thấy nó có đầy đủ những số oxi hóa từ −3 đến +5 trong các hợp chất tan và có một số lớn các phản ứng điện cực của các số oxi hóa đó. Tập hợp những phản ứng điện cực quan trọng của axit nitrơ và axit nitric sẽ thu được một sơ đồ tóm tắt sau đây gọi là *sơ đồ thế điện cực Latime (Latimer)* :

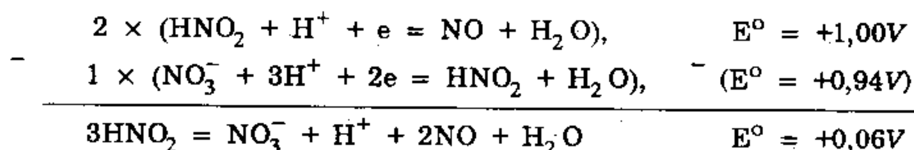


Trong sơ đồ thế điện cực, mỗi vạch ngang chỉ một phương trình của phản ứng điện cực (viết dưới dạng quá trình khử) và trên mỗi vạch là thế điện cực chuẩn của phản ứng đó. Sơ đồ thế điện cực đó thuận tiện ở chỗ là cho thấy ngay rằng quá trình khử ion NO_3^- đến NO có thế điện cực chuẩn là +0,96 *V* hoặc quá trình chuyển N_2 thành ion NH_4^+ là quá trình có thể xảy ra với thế chuẩn là +0,27*V*, v.v... Nhìn vào sơ đồ đó, có thể xác định dễ dàng những chất không bền dễ phân hủy. Ví dụ như trong phần sau đây của sơ đồ :



$$NO_3^- \xrightarrow{+0,94} HNO_2 \xrightarrow{+1,00} NO.$$

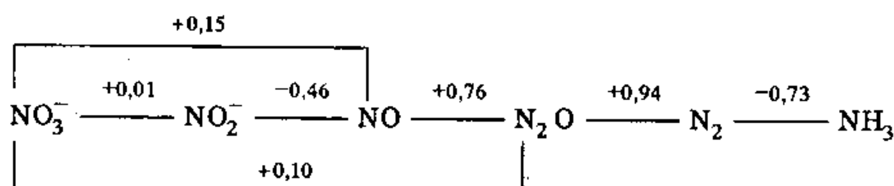
ta nhận thấy HNO_2 oxi hóa đến NO với thế điện cực chuẩn là +1,00V nhưng lại bị oxi hóa đến ion NO_3^- với thế điện cực chuẩn là −0,94V. Như vậy HNO_2 có thể tự phân hủy thành NO_3^- và NO với thế là 1,00 − 0,94 = 0,06V :



$$2 \times (HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O), \qquad E^o = +1,00V$$
$$- \quad 1 \times (NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O), \qquad - (E^o = +0,94V)$$
$$3HNO_2 = NO_3^- + H^+ + 2NO + H_2O \qquad E^o = +0,06V$$

Qua đây rút ra một nhận xét chung là một hợp chất có số oxi hóa trung gian sẽ không bền, dễ tự phân hủy, nếu trong sơ đồ, thế chuẩn ghi ở phía bên phải lớn hơn giá trị của thế chuẩn ghi ở phía bên trái.

Nhưng trong sơ đồ thế điện cực sau đây của các phản ứng điện cực thực hiện ở trong môi trường kiềm, ta nhận thấy ion NO_2^- lại bền :



Thật vậy nếu viết phản ứng tự phân hủy của ion NO_2^- trong môi trường kiềm thành NO_3^- và NO thì thế điện cực chuẩn của phản ứng đó sẽ là $E^o = -0,47V$:

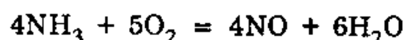


$$3NO_2^- + H_2O = NO_3^- + 2OH^- + 2NO \qquad E^o = -0,47V$$

nghĩa là phản ứng đó không xảy ra trong môi trường kiềm.

Công dụng và phương pháp điều chế axit nitric. Axit nitric là một trong những hóa chất cơ bản rất quan trọng. Nó được dùng nhiều vào việc điều chế thuốc nổ, phân bón, phẩm nhuộm, hóa chất và dược phẩm. Axit nitric còn được dùng để thay thế oxi trong kĩ thuật tên lửa. Nó cũng là một hóa chất thông dụng ở trong phòng thí nghiệm.

Trong công nghiệp, axit nitric được điều chế từ amoniac. Ban đầu người ta dùng oxi tinh khiết hoặc không khí dư, oxi hóa khí NH_3 thành NO với chất xúc tác là hợp kim Pt chứa 10% Rh [phương pháp Ôsvan (W.Ostwald 1853 − 1932, giải thưởng Noben năm 1909)] dưới áp suất thường hoặc áp suất 3 − 8 *atm*. Hợp kim platin − rođi được dùng dưới dạng sợi nhỏ đan thành lưới. Phản ứng xảy ra nhanh chóng và thực tế không thuận nghịch ở 800 − 900°C với hiệu suất 98% :



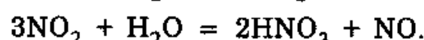
$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

Hình 70 trình bày sơ đồ của thiết bị oxi hóa NH_3 thành NO.

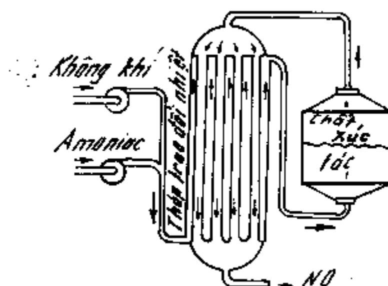
Làm nguội khí NO, cho kết hợp với oxi không khí thành NO_2 rồi hòa tan khí NO_2 vào nước.



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$



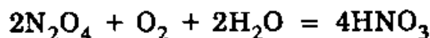
$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$



Hình 70 − Sơ đồ thiết bị oxi hóa amoniac thành NO

Khí NO sinh ra trong quá trình hòa tan được đưa trở lại dây chuyền sản xuất.

Axit nitric đặc hoặc axit nitric bốc khói dùng cho phản ứng nitro hóa không thể chưng cất được trực tiếp từ dung dịch axit loãng hơn vì axit nitric tạo nên hỗn hợp đồng sôi 69,2%. Muốn vậy phải chưng cất axit nitric khi có mặt axit sunfuric đặc. Hoặc có thể tổng hợp trực tiếp axit nitric bốc khói từ N_2O_4 lỏng theo phản ứng :



$$2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Thực tế người ta cho vào nồi áp suất làm bằng thép mạ nhôm, một hỗn hợp của N_2O_4 lỏng và dung dịch axit nitric 50% lấy với tỉ lệ N_2O_4: H_2O = 1, rồi cho khí oxi vào nồi áp suất. Axit thu được có nồng độ 97 – 99% HNO_3.

Ở trong phòng thí nghiệm, axit nitric có thể điều chế từ muối kali nitrat theo phản ứng :

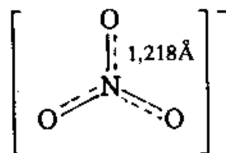


$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3.$$

Để axit khỏi bị phân hủy người ta thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 120 – 170°C và chưng cất axit ở trong chân không.

Nitrat

Nitrat là muối của axit nitric. Người ta đã biết được nitrat của tất cả các kim loại. Trong muối nitrat, ion NO_3^- có cấu tạo hình tam giác đều với góc ONO bằng 120° và độ dài của liên kết N – O bằng 1,218Å :



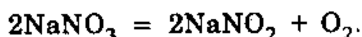
Trong ion đó nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^2, ba obitan lai hóa tham gia tạo thành ba liên kết σ với ba nguyên tử O.

Obitan 2p còn lại ở nitơ tạo nên một liên kết π không định chỗ với ba nguyên tử oxi.

Ion NO_3^- không có màu nên các muối nitrat của những cation không màu đều không có màu. Hầu hết muối nitrat đều dễ tan trong nước. Một vài muối hút ẩm trong không khí như $NaNO_3$ và NH_4NO_3. Muối nitrat của những kim loại hóa trị hai và hóa trị ba thường ở dạng hiđrat.

Muối nitrat khan của kim loại kiềm khá bền với nhiệt (chúng có thể thăng hoa trong chân không ở 380 – 500°C) còn các nitrat của kim loại khác dễ phân hủy khi đun nóng. Độ bền nhiệt của muối nitrat phụ thuộc vào bản chất của cation kim loại. Nitrat của những kim loại hoạt động đứng trước magie ở trong dãy thế điện cực tăng dần, khi đun nóng bị phân hủy thành nitrit và oxi.

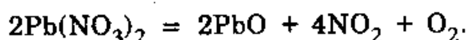
Ví dụ :



$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2.$$

Nitrat của những kim loại từ magie đến đồng, khi đun nóng bị phân hủy thành oxit, nitơ đioxit và oxi.

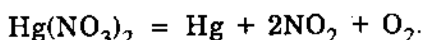
Ví dụ :



$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2.$$

Nitrat của những kim loại kém hoạt động hơn đồng, khi đun nóng bị phân hủy đến kim loại.

Ví dụ :

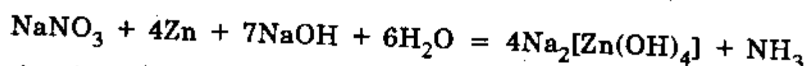


$$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2.$$

Cách phân hủy khác nhau đó của muối nitrat kim loại là do độ bền khác nhau của muối nitrit và oxit của các kim loại quyết định. Chẳng hạn $NaNO_2$ và PbO bền trong khi $Pb(NO_2)_2$, $Hg(NO_2)_2$ và HgO không bền.

Do dễ mất oxi, các muối nitrat khan khi đun nóng là chất oxi hóa mạnh. Ion NO_3^- trong môi trường axit có khả năng oxi hóa như axit nitric, trong môi trường trung tính hầu như không có khả năng oxi hóa, nhưng trong môi trường kiềm có thể bị Al, Zn khử đến NH_3.

Ví dụ :



$$NaNO_3 + 4Zn + 7NaOH + 6H_2O = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$$

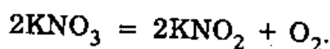
Cơ chế của phản ứng khử ion NO_3^- trong môi trường kiềm hiện nay cũng chưa được biết rõ.

Muối nitrat kim loại có thể điều chế bằng tác dụng của axit nitric với kim loại, oxit, hiđroxit hay cacbonat kim loại.

Có giá trị đối với thực tế là kali nitrat.

Kali nitrat (KNO_3). Kali nitrat hay còn gọi là *diêm tiêu kali* là chất ở dạng những tinh thể tà phương, nóng chảy ở 334°*C*. Nó không hút ẩm, tan trong nước và độ tan tăng lên nhanh theo nhiệt độ nên rất dễ kết tinh lại. Nó khó tan trong rượu và ete.

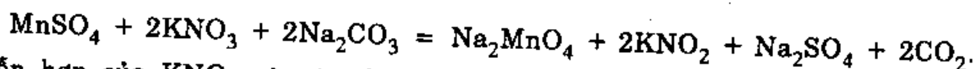
Ở 400°*C*, KNO_3 phân hủy thành nitrit và oxi :



$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2.$$

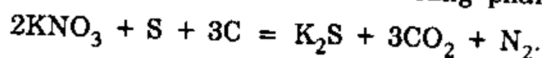
Bởi vậy ở trạng thái nóng chảy KNO_3 là chất oxi hóa mạnh. Nó oxi hóa Mn^{2+} đến MnO_4^{2-}, Cr^{3+} đến CrO_4^{2-} ...

Ví dụ :



$$MnSO_4 + 2KNO_3 + 2Na_2CO_3 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + Na_2SO_4 + 2CO_2.$$

Hỗn hợp của KNO_3 và các chất hữu cơ sẽ cháy dễ dàng và cháy mãnh liệt. Hỗn hợp gồm 75% KNO_3, 10% S và 15% than là *thuốc súng đen*. Quá trình cháy của thuốc súng đen xảy ra phức tạp và có thể được biểu diễn bằng phản ứng chủ yếu :

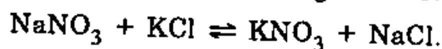


$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + N_2.$$

Ngoài các sản phẩm kể trên còn có CO, K_2CO_3, K_2SO_4. Các sản phẩm khí sinh ra làm tăng thể tích lên gấp gần 2000 lần thể tích của thuốc súng cho nên khi được đốt cháy trong hệ thống kín, thuốc sẽ gây nổ.

Diêm tiêu kali còn được dùng làm phân bón, chất bảo quản thịt và dùng trong công nghiệp thủy tinh.

Nó có thể điều chế bằng phản ứng trao đổi giữa $NaNO_3$ và KCl :

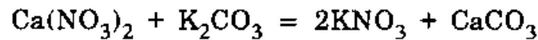


$$NaNO_3 + KCl \rightleftharpoons KNO_3 + NaCl.$$

Người ta hòa tan những lượng $NaNO_3$ và KCl theo tỉ lệ phân tử như nhau vào nước nóng rồi cho kết tinh NaCl ở nhiệt độ trên 30°*C*. Tách tinh thể NaCl ra và làm nguội dung dịch đến nhiệt độ dưới 22°*C* để KNO_3 kết tinh.

Ở nước ta nhân dân thường khai thác diêm tiêu kali từ phân dơi hay nói đúng hơn từ đất ở trong các hang đá vôi có dơi ở. Phân dơi ở trong các hang đó lâu ngày bị phân hủy giải phóng khí NH_3. Dưới tác dụng của một số vi khuẩn, khí NH_3 bị không khí oxi hóa thành axit nitrơ rồi axit nitric. Chính axit nitric đã tác dụng lên đá vôi của thành

hang tạo thành $Ca(NO_3)_2$. Muối này một phần bám vào thành hang và một phần lớn tan vào nước mưa chảy xuống ngấm vào đất ở trong hang. Người ta lấy đất hang này trộn kĩ với tro củi rồi dùng nước sôi dội nhiều lần qua hỗn hợp đó để tách ra KNO_3, được tạo nên bởi phản ứng trao đổi :



$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = 2KNO_3 + CaCO_3$$

Phương pháp này cho phép chúng ta sản xuất được một lượng diêm tiêu tuy ít ỏi nhưng đã thỏa mãn kịp thời yêu cầu của quốc phòng trong cuộc kháng chiến chống Pháp trước đây.

Pháo hoa. Để tạo màu sắc cho *pháo hoa* người ta trộn vào thuốc pháo hay thuốc súng những chất hay hỗn hợp chất sau đây :

Màu đỏ : $Sr(NO_3)_2$ và $SrCO_3$, cũng có thể cả muối của Ca và Li.

Màu lục : $Ba(NO_3)_2$ và $Ba(ClO_4)_2$, cũng có thể cả muối Cu (II).

Màu xanh : $CuCO_3$, $CuSO_4$, CuO và CuCl.

Màu vàng : Na_3AlF_6 và $Na_2C_2O_4$.

Màu tím : Muối của Cs, K và Rb.

Tia sáng màu vàng chói : mạt sắt.

Màu trắng : bột Mg và bột Al.

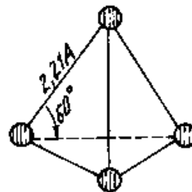
Khói trắng : hỗn hợp KNO_3 và S.

Khói màu : hỗn hợp KNO_3, S và phẩm màu hữu cơ.

Photpho

Tính chất lí học. Khác với nitơ, photpho có một số dạng thù hình : photpho trắng, photpho đỏ và photpho đen.

Photpho trắng là khối trong suốt trông giống như sáp và có mạng lưới lập phương. Kiến trúc của mạng lưới đó bao gồm những phân tử P_4 liên kết với nhau bằng lực Van đe Van. Là chất có mạng lưới phân tử, photpho trắng dễ nóng chảy (nđnc. là 44^oC), dễ bay hơi (nđs. là 257^oC), mềm và dễ tan trong các dung môi không cực như CS_2 và benzen. Trạng thái hơi và trạng thái dung dịch của photpho trắng cũng gồm những phân tử P_4. Phân tử P_4 có cấu tạo hình tứ diện đều với các nguyên tử P nằm ở đỉnh, độ dài liên kết P – P là 2,21*Å* và góc PPP là 60^o :



Hơi của photpho trắng có mùi tỏi và có thể chưng cất ở 100^oC cùng với hơi nước. Người ta lợi dụng tính chất này để tinh chế photpho.

Ở 700^oC, phân tử P_4 bắt đầu phân hủy thành phân tử P_2 và ở 1700^oC phân hủy khoảng 50%. Phân tử P_2 có cấu tạo giống như phân tử N_2. Ở trên 2000^oC phân tử P_2 phân hủy thành nguyên tử.

Góc PPP trong phân tử P_4 bé hơn so với góc giữa các obitan nguyên tử 3p nên phân tử P_4 ở vào một trạng thái "căng" mạnh và do đó liên kết P – P không được bền lắm.

Bởi vậy photpho trắng không bền, dưới tác dụng của ánh sáng hoặc nhiệt, nó chuyển dần sang một dạng bền hơn là photpho đỏ. Chính cũng vì liên kết P – P trong P_4 kém bền, photpho trắng rất hoạt động về mặt hóa học. Vì quá trình chuyển từ P trắng sang P đỏ xảy ra dễ dàng, photpho trắng thường có màu vàng nhạt và còn được gọi là *photpho vàng*. Quá trình chuyển photpho trắng sang P đỏ có thể thực hiện trong vài chục giờ ở nhiệt độ 250°C. Phản ứng có thể tăng lên nhanh chóng khi có một ít iot làm chất xúc tác. Photpho trắng hết sức độc, liều lượng làm chết người là 0,1g.

Photpho đỏ (hay còn gọi là *photpho tím*) là chất bột màu đỏ. Dưới áp suất, nó nóng chảy ở 600°C và dưới áp suất cao hơn, nó thăng hoa ở cùng nhiệt độ đó tạo thành hơi gồm những phân tử P_4. Hơi này ngưng tụ lại tạo thành photpho trắng. Photpho đỏ là chất ở dạng polime, gồm một số dạng khác nhau mà kiến trúc của chúng đến nay cũng chưa xác định được, cho nên tùy theo cách điều chế, photpho đỏ có những tính chất khác nhau, chẳng hạn như tỉ khối của chúng biến đổi từ 2,0 đến 2,4, màu sắc biến đổi từ nâu đến đỏ và tím.

Photpho đen được tạo nên khi đun nóng photpho trắng ở 220 – 370°C trong một thời gian dài (vào khoảng 8 ngày) hoặc dưới áp suất cao (12.000 *atm*) hoặc khi có thủy ngân làm chất xúc tác. Photpho đen cũng là chất ở dạng polime có mạng lưới nguyên tử. Mỗi nguyên tử P liên kết với ba nguyên tử P khác bao quanh bằng liên kết cộng hóa trị với độ dài của liên kết P – P là 2,18Å. Mạng lưới đó có kiến trúc lớp hơi tương tự với than chì (Hình 71) Khoảng cách giữa các lớp là 3,68Å. Photpho đen là chất bán dẫn, nóng chảy ở gần 1000°C dưới áp suất 18.000 *atm*. Photpho đen bền hơn P đỏ và photpho trắng.



Hình 71 – Kiến trúc lớp của photpho đen

Khác với photpho trắng, photpho đỏ và photpho đen khó nóng chảy và không tan trong dung môi nào cả. Sở dĩ như vậy là vì photpho đỏ cũng như photpho đen là chất polime, chúng không dễ dàng đứt một phần số liên kết P – P ở trong tinh thể để tạo nên những liên kết mới cần thiết cho quá trình nóng chảy hay hòa tan trong dung môi. Cũng trái ngược với photpho trắng, photpho đỏ và photpho đen đều không độc.

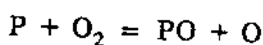
Tính chất hóa học. So sánh với nitơ, photpho hoạt động hơn mặc dù độ âm điện của photpho bé hơn của nitơ. Sở dĩ như vậy là vì bình thường nitơ và photpho ở dưới dạng phân tử N_2 và P_4, liên kết P – P trong phân tử P_4 kém bền hơn nhiều (năng lượng trung bình là ∽ 200 *kJ/mol*), so với liên kết N – N trong phân tử N_2. Khác với nitơ, nguyên tử photpho như đã nhận xét trước đây có thể ở trạng thái kích động với 5 electron độc thân, có khả năng tạo thành năm liên kết cộng hóa trị. Giống với nitơ, các hợp chất của photpho hầu hết đều là hợp chất cộng hóa trị.

Mặt khác sự khác nhau về kiến trúc của ba dạng thù hình chính của photpho đưa đến sự khác nhau nhiều về hoạt tính hóa học. Photpho trắng hoạt động nhất và photpho đen kém hoạt động nhất. Một ví dụ là tương tác với oxi : ở điều kiện thường photpho trắng bị oxi không khí oxi hóa dần cho nên phải để ở trong nước, còn photpho đỏ và photpho đen đều bền. Photpho trắng tự bốc cháy trong không khí ở nhiệt độ 40°C ; photpho đỏ, trên 250°C và photpho đen trên 400°C.

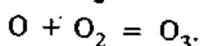
Photpho vừa có tính oxi hóa vừa có tính khử. Khi đun nóng P có thể tương tác với nhiều kim loại tạo thành photphua. Tuy nhiên tính chất cơ bản của photpho là tính khử.

Khi cháy trong điều kiện có dư khí oxi, photpho tạo nên oxit P_4O_{10} và trong điều kiện không dư khí oxi, tạo nên P_4O_6 và P_4O_{10}. Khói trắng và đậm sinh ra khi photpho

cháy trong không khí chính là axit metaphotphoric (HPO_3) do P_4O_{10} kết hợp với hơi nước tạo nên. Ở điều kiện thường, photpho trắng cũng bị oxi không khí oxi hóa dần dần đồng thời phát ra ánh sáng màu lục yếu nhìn thấy được ở trong bóng tối. Ánh sáng được phát ra trong quá trình oxi hóa chậm photpho là năng lượng của phản ứng hóa học, trong trường hợp này năng lượng không phải ở dưới dạng nhiệt như trong đa số phản ứng hóa học mà ở dưới dạng ánh sáng. Hiện tượng này được gọi là sự *phát quang hóa học*. Chính tên gọi photpho theo tiếng Hi Lạp có nghĩa là chất mang sáng. Ngoài hiện tượng này, quá trình oxi hóa chậm photpho còn kèm theo sự tạo thành ozon. Có lẽ nó được sinh ra trong quá trình trung gian tạo nên gốc photphoryl (PO) :



$$P + O_2 = PO + O$$



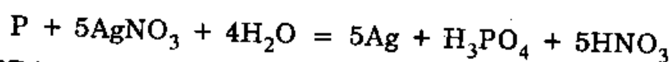
$$O + O_2 = O_3.$$

Hiện tượng phát quang hóa học cũng xảy ra trong một số quá trình hóa học và sinh hóa học khác, ví dụ như trong con đom đóm, gỗ mục v.v...

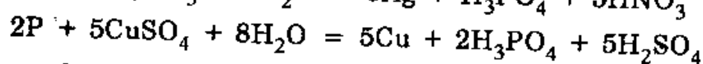
Photpho cũng tương tác với halogen, lưu huỳnh cho sản phẩm tương tự như với oxi.

Photpho trắng có thể giải phóng kim loại ra khỏi dung dịch muối của vàng, bạc, chì và đồng.

Ví dụ :

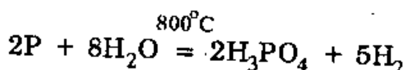


$$P + 5AgNO_3 + 4H_2O = 5Ag + H_3PO_4 + 5HNO_3$$



$$2P + 5CuSO_4 + 8H_2O = 5Cu + 2H_3PO_4 + 5H_2SO_4$$

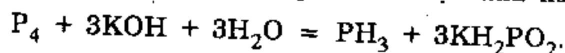
Ở nhiệt độ cao, photpho đỏ có thể tác dụng với hơi nước tạo thành H_3PO_4 khi có chất xúc tác là Pt hay Cu :



$$2P + 8H_2O \overset{800^oC}{=} 2H_3PO_4 + 5H_2$$

Photpho đỏ có thể bốc cháy khi va chạm với những chất oxi hóa mạnh như $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, KNO_3. Tính chất này đưa đến công dụng chủ yếu của photpho đỏ là làm *diêm*. Trong *thuốc đầu diêm* có các chất oxi hóa như $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2 và các chất khử như S, tinh bột và keo dán. Trong *thuốc phấn diêm* có photpho đỏ, Sb_2S_3 và keo dán. Để tăng sự cọ xát người ta cho thêm bột thủy tinh nghiền mịn vào cả hai thứ thuốc đó. Khi quẹt một que diêm vào bao diêm, những hạt rất nhỏ của photpho đỏ ở trong phấn diêm bốc cháy và đốt thuốc đầu diêm rồi que diêm bắt lửa.

Khi tương tác với dung dịch kiềm, photpho thể hiện khả năng tự khử tự oxi hóa :

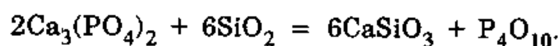


$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2.$$

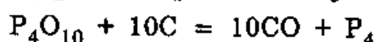
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Photpho là nguyên tố rất phổ biến trong thiên nhiên, nó chiếm khoảng 0,04% tổng số nguyên tử của vỏ Trái Đất. Photpho có vai trò rất quan trọng đối với sự sống : cùng với nitơ, cacbon và oxi, photpho có trong protein của động vật và thực vật. Photpho có ở trong những chất giữ vai trò tích cực trong những quá trình sinh học quan trọng của động vật và thực vật. Photpho được cây hấp thụ từ trong đất và tích tụ lại chủ yếu ở hạt và quả. Trong động vật, photpho tích tụ chủ yếu ở răng, xương và mô thần kinh. Photpho chiếm 1,16% khối lượng của người ta. Photpho được cây hấp thụ từ trong đất ở dưới dạng muối vô cơ. Để đảm bảo sự sinh trưởng và phát triển của thực vật người ta phải bổ sung cho đất một lượng lớn phân lân (phân photpho) cùng với phân đạm, phân kali. Những thức ăn của người chứa nhiều photpho là phomat, lòng đỏ trứng, đậu v.v... Mỗi ngày trung bình mỗi người cần khoảng 1 – 1,2g photpho.

Trong thiên nhiên photpho tập trung dưới hai khoáng vật chính là *photphorit* $[Ca_3(PO_4)_2]$ và *apatit* $[Ca_5X(PO_4)_3]$ (trong đó X và F và đôi khi là Cl và OH). Nước ta có mỏ apatit với trữ lượng rất lớn ở Lao Cai. Loại quặng giàu nhất chứa 35 - 38% P_2O_5, loại quặng nghèo nhất chứa 7 - 10% P_2O_5.

Trong công nghiệp người ta sản xuất photpho bằng cách nung ở 1500°*C* trong lò điện, với điện cực bằng than, một hỗn hợp photphorit, cát và than cốc (hình 72) :

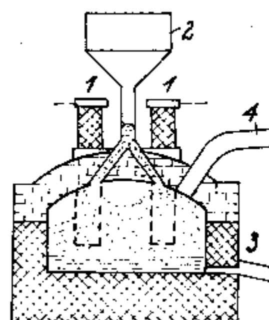


$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + P_4O_{10}.$$



$$P_4O_{10} + 10C = 10CO + P_4$$

Hơi photpho bay lên được ngưng tụ trong buồng có rưới nước tạo thành photpho trắng, còn xỉ lỏng $CaSiO_3$ chảy ra ở đáy lò. Trung bình để sản xuất một tấn photpho cần đến 9 tấn photphorit, 4 tấn SiO_2, 1,5 tấn than cốc và 13000*kWh*.



Hình 72 – Sơ đồ lò điện điều chế photpho
1. Điện cực than
2. Phễu nguyên liệu
3. Cửa tháo xỉ
4. Lối thoát hơi photpho

Photphin

Phân tử photphin (PH_3) có cấu tạo giống với phân tử NH_3, góc HPH = 93,7°

Photphin là một khí không màu, mùi trứng thối. Nó hóa lỏng ở - 87,4°*C* và hóa rắn ở - 133°*C*. Nó hết sức độc cho nên việc sử dụng nó bị hạn chế. Một trong những thuốc thường dùng để trừ chuột ở nước ta là Zn_3P_2, chính chất này khi gặp nước giải phóng khí PH_3 làm cho chuột chết.

Góc HPH gần với 90° cho thấy rằng khả năng lai hóa sp^3 của P thể hiện kém hơn so với nitơ, obitan 3s đóng góp rất ít vào trạng thái lai hóa đó nên hình dạng của nó gần với hình cầu. Vì lí do đó, phân tử PH_3 có cực tính bé (momen lưỡng cực μ = 0,58*D*), trong PH_3 lỏng không có hiện tượng tụ hợp phân tử như NH_3 và khí PH_3 ít tan trong nước. Cũng vì lí do đó, khả năng cho cặp electron tự do của PH_3 kém hơn nhiều so với NH_3. Nó không kết hợp với nước (dung dịch nước có phản ứng trung tính) mà chỉ kết hợp với ion H^+ của axit mạnh như $HClO_4$ và HX (ở đây X là Cl, Br và I) tạo nên ion *photphoni* PH_4^+.

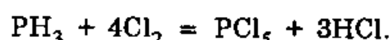
Nhưng khác với NH_3, PH_3 có tính khử mạnh. Nó bốc cháy trong không khí khi được đun nóng đến 150°*C* theo phản ứng :



$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4.$$

Hỗn hợp của nó với không khí sẽ nổ khi làm giảm áp suất. Nó có thể tương tác với halogen tạo nên photpho pentahalogenua :

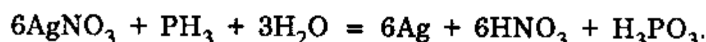
Ví dụ :



$$PH_3 + 4Cl_2 = PCl_5 + 3HCl.$$

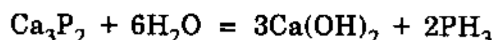
Nó có thể giải phóng kim loại từ dung dịch muối bạc, muối đồng.

Ví dụ :



$$6AgNO_3 + PH_3 + 3H_2O = 6Ag + 6HNO_3 + H_3PO_3.$$

Photphin có thể điều chế bằng tương tác của photphua kim loại với nước :

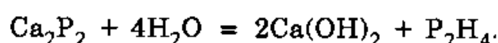


$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

hoặc bằng tương tác của P trắng với dung dịch kiềm đặc.

Điphotphin (P_2H_4) có cấu tạo phân tử giống hiđrazin. Nó là một chất lỏng không màu, hóa rắn ở -99^oC và sôi ở 63^oC. Điphotphin tuy có cấu tạo giống với hiđrazin nhưng có tính chất khác hiđrazin, chẳng hạn như nó không tạo nên muối với axit ; khi đun nóng và dưới tác dụng của ánh sáng, nó phân hủy thành PH_3 và P. Điphotphin là chất khử mạnh, nó bốc cháy khi tiếp xúc với không khí. Chính sự có mặt một lượng nhỏ P_2H_4 trong PH_3 làm cho PH_3 bốc cháy trong không khí ở điều kiện thường. Tính chất này giải thích một hiện tượng khoa học đôi khi gặp trong thiên nhiên nhưng trước đây vì mê tín người ta gọi là ma trơi.

Điphotphin thường được tạo nên cùng với photphin. Nó có thể điều chế bằng cách thủy phân canxi photphua có lẫn Ca_2P_2 :



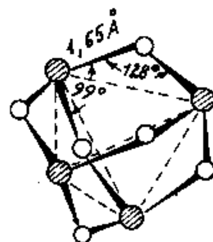
$$Ca_2P_2 + 4H_2O = 2Ca(OH)_2 + P_2H_4.$$

Dựa vào điểm sôi khác nhau ; người ta tách điphotphin ra khỏi photphin.

Photpho(III) oxit

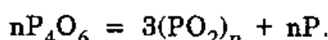
Photpho (III) oxit là chất ở dạng những tinh thể màu trắng và mềm giống như sáp. Nó nóng chảy ở $23,8^oC$ và sôi ở 175^oC. Photpho (III) oxit dễ tan trong ete, CS_2, clorofom và benzen. Nó cũng độc gần như photpho trắng. Ở trạng thái hơi cũng như trong dung dịch, nó tồn tại dưới dạng phân tử P_4O_6, tuy nhiên trong thực tế người ta thường dùng công thức kinh nghiệm P_2O_3 vì khối lượng phân tử không có ảnh hưởng nhiều đến tính chất hóa học của chất.

Phân tử P_4O_6 có cấu tạo tứ diện đều của phân tử P_4 với sáu cầu oxi có góc POP = 128^o và góc OPO = 99^o (hình 73). Liên kết P – O trong phân tử P_4O_6 có độ dài 1,65Å là hơi ngắn hơn so với liên kết đơn (1,84 Å), nghĩa là có một mức độ kép rõ rệt. Ở đây liên kết π được tạo nên nhờ cặp electron tự do của oxi và obitan 3d trống của photpho, nghĩa là theo kiểu π – cho p → d.



Hình 73 – Cấu tạo của phân tử P_4O_6

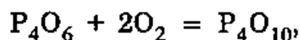
Khi đun nóng vài ngày trong bình kín ở nhiệt độ 200 – 250^oC, photpho (III) oxit phân hủy thành photpho đỏ và oxit $(PO_2)_n$:



$$nP_4O_6 = 3(PO_2)_n + nP.$$

Oxit $(PO_2)_n$ là oxit trung gian, ở dạng tinh thể không màu, thăng hoa ở 180^oC và tương tác chậm với nước tạo nên hỗn hợp axit photphorơ và axit photphoric.

Ở nhiệt độ thường, photpho (III) oxit bền đối với oxi không khí nhưng ở 50 – 60^oC, bị oxi hóa thành photpho (V) oxit.



$$P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10},$$

quá trình này phát quang mạnh. Đến 70^oC photpho (III) oxit bốc cháy. Nó tương tác mãnh liệt với clo và brom tạo thành oxi halogenua và với iot ở bình kín tạo nên P_2I_4.

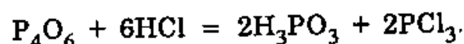
Khi lắc mạnh với nhiều nước lạnh, photpho (III) oxit tạo thành axit photphorơ (H_3PO_3) :



$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3.$$

nhưng với nước nóng, phản ứng xảy ra mãnh liệt và phức tạp hơn tạo nên một hỗn hợp sản phẩm gồm có P, PH_3 và H_3PO_4.

Với dung dịch HCl, photpho(III) oxit cũng tạo nên axit photphorơ.



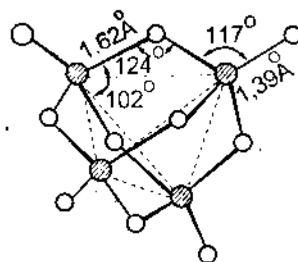
$$P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3.$$

Photpho (III) oxit được tạo nên khi oxi hóa chậm photpho trắng ở nhiệt độ thấp trong điều kiện thiếu không khí.

Photpho (V) oxit

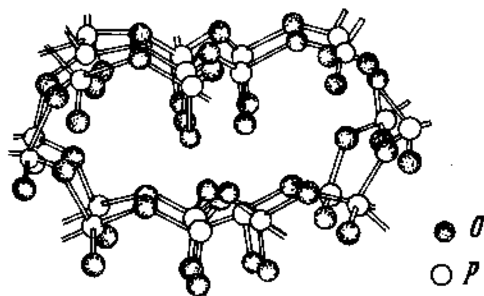
Photpho (V) oxit được tạo nên khi đốt cháy photpho trong điều kiện có dư không khí khô. Nó là chất ở dạng những tinh thể lục phương có màu trắng và thăng hoa ở 359°*C* dưới áp suất 1*atm*. Mạng lưới của tinh thể đó gồm những phân tử P_4O_{10} liên kết với nhau bằng lực Van đe Van. Hơi của photpho (V) oxit ở trong khoảng nhiệt độ 670 – 1400°*C* cũng gồm những phân tử P_4O_{10}.

Phân tử P_4O_{10} có cấu tạo tương tự phân tử P_4O_6 nhưng có thêm bốn nguyên tử oxi liên kết với bốn nguyên tử photpho với độ dài là 1,39Å và mỗi một liên kết này tạo nên với ba liên kết P – O của cầu oxi những góc 117° (hình 74). Sự rút ngắn độ dài liên kết P – O không ở trong cầu oxi cho thấy độ bội của liên kết đó còn lớn hơn. Liên kết đó được tạo nên nhờ cặp electron tự do của mỗi một nguyên tử P. Điều này xác minh thêm rằng liên kết π trong cầu oxi là thuộc kiểu cho trong đó chất cho là oxi. Độ dài của các liên kết P – O trong cầu oxi là 1,62Å.

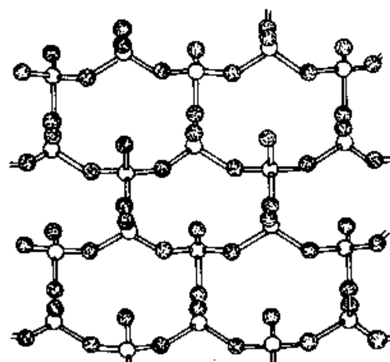


Hình 74 – Cấu tạo của phân tử P_4O_{10}

Photpho (V) oxit rắn tồn tại dưới một số dạng khác nhau. Dạng α là dạng tinh thể lục phương, được tạo nên khi đốt cháy P trong điều kiện có dư không khí hoặc khi ngưng tụ hơi của photpho(V) oxit. Nó có tỉ khối là 2,3. Dạng β được tạo nên khi đun nóng dạng α trong bình kín ở 400°*C* trong hai giờ. Nó là dạng polime có kiến trúc lớp. Mỗi lớp được tạo nên bởi các nhóm tứ diện. PO_4 liên kết với nhau qua ba nguyên tử oxi chung (hình 75). Nó có tỉ khối là 2,7, nóng chảy ở 568°*C* biến thành chất lỏng nhớt. Khi để nguội, chất lỏng nhớt đó biến thành dạng γ là dạng ở trạng thái thủy tinh. Còn dạng δ được tạo nên khi đun nóng dạng β trong bình kín ở 450°*C* trong hai mươi giờ. Dạng polime này bền nhất trong các dạng. Nó có cấu tạo lớp dạng sợi (hình 76), có tỉ



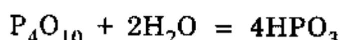
Hình 75 – Kiến trúc lớp của photpho (V) oxit dạng β



Hình 76 – Kiến trúc của photpho(V) oxit dạng σ.

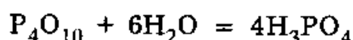
khối 2,9 và nóng chảy ở 580°C biến thành chất lỏng nhớt giống như dạng β. Photpho(V) oxit thường có trên thị trường là hỗn hợp của các dạng α và β.

Photpho (V) oxit hút ẩm rất mạnh, và là một trong những chất làm khô tốt nhất đối với các khí. Nó có thể lấy nước của các oxiaxit như HNO_3, H_2SO_4 biến chúng thành anhiđrit và lấy nước của các chất hữu cơ. Khi tương tác với một ít nước lạnh, nó tạo nên axit metaphotphoric :



$$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$$

Với nhiều nước nóng, nó tạo nên axit orthophotphoric.

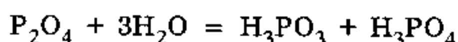


$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$

Như vậy, photpho(V) oxit là anhiđrit của axit photphoric. Khi nấu chảy với oxit kim loại, nó tạo nên muối photphat.

Oxit hỗn hợp của photpho (P_2O_4)

Có lẽ oxit P_2O_4 (hay $(PO_2)_2$) là anhiđrit hỗn hợp của axit photphorơ và axit photphoric vì nó tác dụng với nước tạo nên hai axit đó :



$$P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

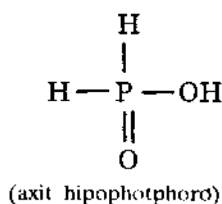
Oxit đó có thể là polime $(PO_2)_8$ (hay P_8O_{16}) và được xem là oxit hỗn hợp $P_4O_6.P_4O_{10}$.

Axit hipophotphorơ

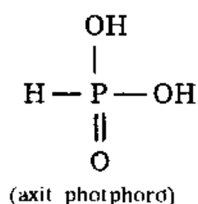
Photpho tạo nên rất nhiều oxiaxit, hiện nay người ta đã biết được rõ 11 oxiaxit là H_3PO_2, HPO_2, $H_4P_2O_5$, H_3PO_3, $H_4P_2O_6$, HPO_3, $H_4P_2O_7$, $H_5P_8O_{10}$, H_3PO_4, H_3PO_5 và $H_4P_2O_8$.

Kiến trúc của một số oxiaxit đó cũng chưa được xác định một cách đầy đủ. Tất cả các oxiaxit của photpho đều có nhóm P–O–H có khả năng phân li cho ion hiđro, còn những nguyên tử H của liên kết P – H không thể phân li được.

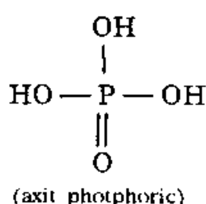
Quan trọng hơn đối với thực tế là các oxiaxit : H_3PO_2, H_3PO_3 và H_3PO_4. Chúng có các công thức cấu tạo :



(axit hipophotphorơ)

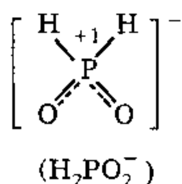


(axit photphorơ)

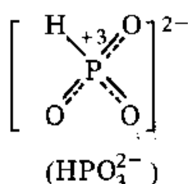


(axit photphoric)

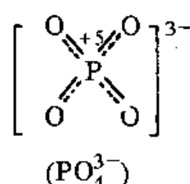
Các anion của chúng đều có cấu tạo hình tứ diện.



($H_2PO_2^-$)



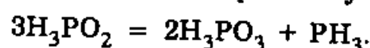
(HPO_3^{2-})



(PO_4^{3-})

Các anion $H_2PO_2^-$ và HPO_3^{2-} là tứ diện lệch còn anion PO_4^{3-} là tứ diện đều. Liên kết P – O trong các anion đều có một mức độ kép nhất định. Liên kết P – H trong anion cũng như trong axit làm cho muối và axit tương ứng đều có tính khử.

Axit hipophotphorơ là chất ở dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở 27°*C* và dễ tan trong nước. Khi đun nóng đến 130°*C*, nó phân hủy theo phản ứng

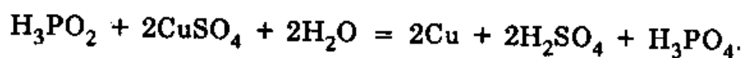


$$3H_3PO_2 = 2H_3PO_3 + PH_3.$$

Nó là axit mạnh và một nấc mặc dù trong phân tử có ba nguyên tử hiđro. Muối của nó gọi là *hipophotphit*. Các hipophotphit cũng đều dễ tan trong nước.

Axit hipophotphorơ và muối của nó là chất khử rất mạnh nhưng tương tác của chúng với các chất oxi hóa thường xảy ra chậm. Chúng tương tác với halogen biến thành axit photphoric. Chúng kết tủa kim loại từ dung dịch muối của các kim loại quý như Au, Ag, Pd và một số kim loại nặng khác như Cu, Hg và Bi.

Ví dụ :

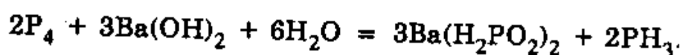


$$H_3PO_2 + 2CuSO_4 + 2H_2O = 2Cu + 2H_2SO_4 + H_3PO_4.$$

Tuy nhiên axit hipophotphorơ có thể bị kẽm trong axit sunfuric khử đến photphin.

Trong thực tế người ta thường hay dùng muối hơn là dùng axit.

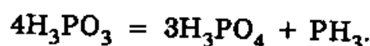
Axit hipophotphorơ được điều chế bằng tương tác của bari hipophotphit với dung dịch axit sunfuric. Muối đó có thể điều chế bằng cách cho photpho trắng tác dụng với dung dịch bari hiđroxit :



$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 3Ba(H_2PO_2)_2 + 2PH_3.$$

Axit photphorơ (H_3PO_3).

Axit photphorơ là chất dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở 74°*C* chảy rữa trong không khí và dễ tan trong nước. Ở 200°*C* nó phân hủy thành axit photphoric và photphin :



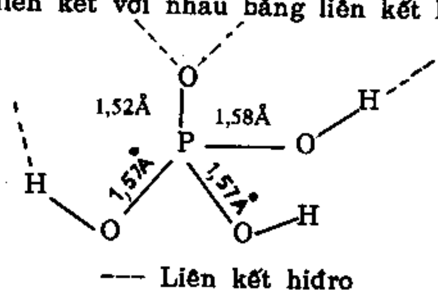
$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

Tuy trong phân tử có 3 nguyên tử H nhưng axit photphorơ chỉ là một axit hai nấc và có độ mạnh trung bình ($K_1 = 1.10^{-2}$ và $K_2 = 3.10^{-7}$). Muối của nó gọi là *photphit*, chúng không có màu và thường khó tan trong nước. Trong các dẫn xuất hữu cơ người ta gặp những ete $P(OR)_3$ ứng với axit $P(OH)_3$. Axit photphorơ là chất khử mạnh, tương tác của nó với các chất oxi hóa xẩy ra chậm và phức tạp. Nó tương tác với halogen, làm kết tủa kim loại từ dung dịch muối của kim loại nặng và bản thân nó biến thành axit photphoric . Tuy nhiên với kẽm và axit sunfuric, nó cũng bị khử đến photphin.

Axit photphorơ có thể điều chế bằng cách cho P_4O_6 tác dụng với nước hoặc thủy phân muối PCl_3

Axit photphoric (H_3PO_4).

Axit photphoric, hay đúng hơn là axit *orthophotphoric* (H_3PO_4), là chất dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở 42,5°*C*. Trong kiến trúc tinh thể của nó gồm có những nhóm tứ diện PO_4, liên kết với nhau bằng liên kết hiđro :



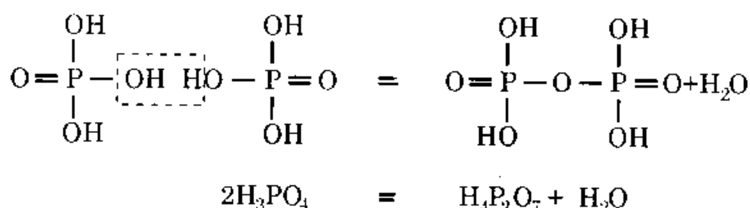
--- Liên kết hiđro

Kiến trúc đó vẫn còn được giữ lại trong dung dịch đậm đặc của axit ở trong nước và làm cho dung dịch đó sánh giống như nước đường. Axit orthophotphoric tan trong nước đó được giải thích bằng sự tạo thành liên kết hiđro giữa những phân tử H_3PO_4 và những phân tử H_2O ;



Dung dịch đậm đặc của axit photphoric thường bán trên thị trường có nồng độ 85%.

Khi đun nóng dần đến 260°C, axit orthophotphoric mất bớt nước biến thành *axit điphotphoric* (hay còn gọi là axit pirophotphoric)



$$2H_3PO_4 \quad = \quad H_4P_2O_7 + H_2O$$

Axit điphotphoric là chất dạng thủy tinh, mềm, nóng chảy ở 61°C và dễ tan trong nước. Trong nước lạnh nó chuyển chậm thành axit orthophotphoric, nhưng khi đun sôi và có mặt các axit mạnh thì quá trình chuyển đó tăng lên rất nhanh.

Khi đun nóng đến 300°C, axit điphotphoric chuyển thành *axit metaphotphoric* là chất polime có thành phần là $(HPO_3)_n$. Đây là chất cũng ở dạng thủy tinh, nóng chảy ở gần 40°C. Nó cũng tương tác rất chậm với nước để chuyển thành axit ortho, quá trình đó tăng nhanh khi đun sôi dung dịch và có mặt axit mạnh.

Axit orthophotphoric là một axit ba nấc và có độ mạnh trung bình ($K_1 = 7{,}6.10^{-3}$, $K_2 = 6{,}2.10^{-8}$ và $K_3 = 4{,}4.10^{-13}$). Nó tạo nên ba loại muối : muối đihiđrophotphat (chứa anion $H_2PO_4^{2-}$), muối monohiđrophotphat (chứa anion HPO_2^{2-}), và muối photphat trung hòa (chứa anion PO_4^{3-}). Nếu dùng dung dịch NaOH để trung hòa axit orthophotphoric, nấc thứ nhất được trung hòa khi chất chỉ thị metyl da cam đổi màu (vì dung dịch NaH_2PO_4 loãng có pH khoảng 4,5), nấc thứ hai được trung hòa khi chất chỉ thị phenolphtalein đổi màu (vì dung dịch Na_2HPO_4 loãng có pH $\backsim$ 9) và đến nấc thứ ba phải dùng những chất chỉ thị khác (vì dung dịch Na_3PO_4 loãng có pH $\backsim$ 12)

Axit điphotphoric mạnh hơn axit orthophotphoric và là axit bốn nấc ($K_1 = 3.10^{-2}$, $K_2 = 4.10^{-3}$, $K_3 = 2.10^{-7}$ và $K_4 = 5.10^{-10}$). Tuy nhiên người ta chỉ biết được hai loại muối của axit điphotphoric là muối đihiđrođiphotphat (chứa anion $H_2P_2O_7^{2-}$) và muối điphotphat trung hòa. Trong các muối trung hòa chỉ điphotphat của kim loại kiềm mới dễ tan.

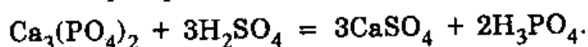
Axit metaphotphoric mạnh hơn cả hai axit kia : hai dạng phổ biến của axit đó là *axit trimetaphotphoric* $(HPO_3)_3$ và *axit tetrametaphotphoric* $(HPO_3)_4$ có hằng số phân li hai nấc cuối là $K_3 = 9.10^{-3}$ và $K_4 = 2.10^{-3}$. Trong các metaphotphat chỉ muối của kim loại kiềm và magie là tan được, các muối khác không tan trong nước nhưng tan trong HNO_3 hoặc tan trong *axit polimetanitric* $(HNO_3)_n$ nóng chảy và dư.

Để phân biệt axit ortho với các axit đi và metaphotphoric người ta dùng phản ứng giữa muối của chúng với dung dịch $AgNO_3$: muối orthophotphat cho kết tủa Ag_3PO_4 màu vàng còn muối điphotphat và metaphotphat cho các kết tủa $Ag_4P_2O_7$ và $AgPO_3$ đều có màu trắng. Axit điphotphoric và axit metaphotphoric khác với nhau ở chỗ : axit meta làm đông lòng trắng trứng còn axit điphotphoric không làm đông.

Khác với axit nitric, các axit photphoric rất bền : ở các trạng thái tan, rắn và lỏng đều không có khả năng oxi hóa ở dưới nhiệt độ 350 - 400°C. Nhưng ở nhiệt độ cao hơn, chúng là chất oxi hóa yếu, chúng có thể tương tác với kim loại. Ở nhiệt độ cao, các axit photphoric còn có khả năng tương tác với thạch anh và thủy tinh.

Axit orthophotphoric tinh khiết được dùng chủ yếu trong công nghiệp dược phẩm. Axit kĩ thuật được dùng chủ yếu để sản xuất phân bón vô cơ, dùng trong việc nhuộm vải và để sản xuất men sứ.

Axit orthophotphoric có thể điều chế bằng tương tác của PCl_5 hay P_4O_{10} với nước hoặc tương tác của P đỏ với dung dịch axit nitric có nồng độ dưới 52%. Trong công nghiệp, axit orthophotphoric kĩ thuật được điều chế bằng cách cho axit sunfuric có nồng độ trung bình tương tác với photphorit thiên nhiên :



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

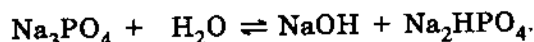
Tách muối $CaSO_4$ ít tan ra và cô dung dịch đến 150°C rồi làm lạnh để axit kết tinh.

Photphat

Các muối photphat nói chung không có màu. Tất cả các đihiđrophotphat đều dễ tan trong nước còn trong các muối monohiđrophotphat và photphat trung tính chỉ muối của kim loại kiềm là dễ tan.

Trong các muối photphat tan, muối photphat trung tính của kim loại kiềm bị thủy phân rất mạnh trong dung dịch cho môi trường kiềm mạnh.

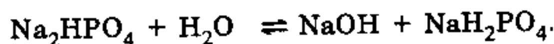
Ví dụ :



$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + Na_2HPO_4.$$

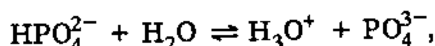
Muối monohiđrophotphat bị thủy phân yếu hơn.

Ví dụ :



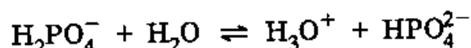
$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaH_2PO_4.$$

nhưng quá trình này xảy ra mạnh hơn so với quá trình phân li axit của ion HPO_4^{2-} ;



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-},$$

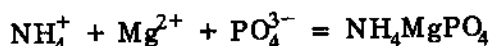
nên dung dịch Na_2HPO_4 có môi trường kiềm yếu. Còn muối đihiđrophotphat bị thủy phân yếu hơn nữa và quá trình xảy ra kém hơn so với quá trình phân li axit của ion $H_2PO_4^-$:



$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$

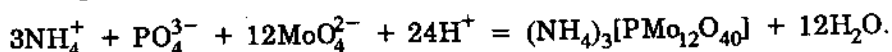
nên dung dịch Na_2HPO_4 có môi trường axit yếu.

Khi có mặt ion Mg^{2+} và ion NH_4^+ ở trong dung dịch amoniac, ion PO_4^{3-} tạo nên kết tủa màu trắng NH_4MgPO_4, không tan trong dung dịch amoniac nhưng tan trong axit :



$$NH_4^+ + Mg^{2+} + PO_4^{3-} = NH_4MgPO_4$$

Khi có mặt muối amoni molipđat $(NH_4)_2MoO_4$ trong dung dịch HNO_3, ion PO_4^{3-} tạo nên kết tủa amoni photphomolipđat $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ có màu vàng không tan trong axit nitric nhưng tan trong kiềm và dung dịch amoniac :



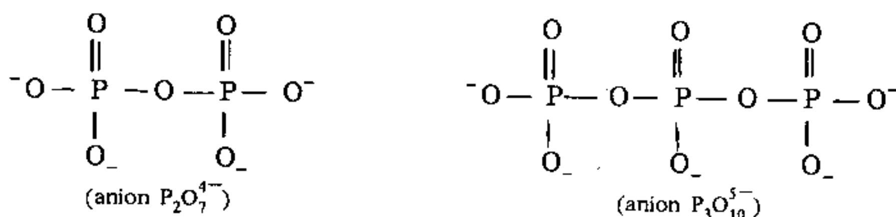
$$3NH_4^+ + PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ = (NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] + 12H_2O.$$

Những phản ứng này được dùng để nhận ra ion PO_4^{3-} ở trong dung dịch.

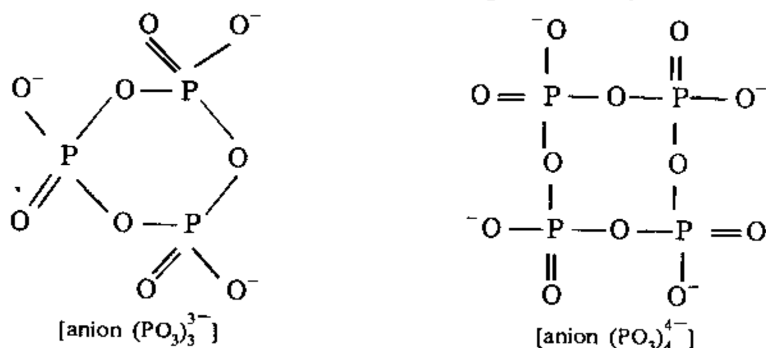
Muối photphat có nhiều công dụng trong nông nghiệp, công nghiệp và kĩ thuật. Muối photphat của canxi và amoni được dùng với một lượng rất lớn để làm phân bón vô cơ. Riêng muối $Ca_3(PO_4)_2$ còn được dùng làm thức ăn cho gia súc. Muối Na_3PO_4 được dùng để làm mềm nước dùng cho các nồi hơi cao áp và làm chất tẩy rửa. Muối NaH_2PO_4 cũng có thể dùng để làm mềm nước.

Các photphat kim loại kiềm thường được điều chế bằng cách cho axit orthophotphoric tương tác với hiđroxit hay cacbonat kim loại kiềm. Các photphat ít tan được điều chế bằng phản ứng trao đổi.

Những photphat có trong phân tử hoặc ion của nó hơn một nguyên tử P và có liên kết P–O–P được gọi là *photphat ngưng tụ*. Những photphat ngưng tụ được cấu tạo nên bởi các nhóm tứ diện đều PO_4 liên kết với nhau qua những đỉnh oxi chung giống như trong các silicat. Tuy nhiên không phải mọi kiến trúc của chúng đều đã được biết rõ. Vài kiểu kiến trúc quan trọng nhất là photphat ngưng tụ mạch thẳng hay poliphotphat chứa anion có công thức chung là $P_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$, ví dụ như muối điphotphat hay còn gọi là pirophotphat $M_4P_2O_7$ và muối triphotphat $M_5P_3O_{10}$ (ở đây M là kim loại kiềm) mà anion của chúng có cấu tạo như sau :

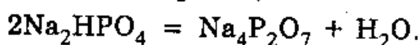

(anion $P_2O_7^{4-}$) (anion $P_3O_{10}^{5-}$)

Các photphat ngưng tụ mạch vòng hay metaphotphat mạch vòng chứa anion có công thức chung $(PO_3)_n^{n-}$, ví dụ như trimetaphotphat $M_3P_3O_9$ và tetrametaphotphat $M_4P_4O_{12}$ (ở đây M là kim loại kiềm) mà anion của chúng có cấu tạo như sau


[anion $(PO_3)_3^{3-}$] [anion $(PO_3)_4^{4-}$]

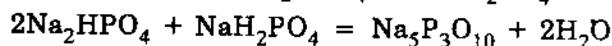
Các photphat ngưng tụ được tạo nên khi đun nóng ở những nhiệt độ xác định để làm mất nước của muối orthophotphat. Chúng cũng có những công dụng khác nhau trong công nghiệp.

Muối $Na_4P_2O_7$, dùng để làm chất tẩy rửa và làm chất tôi kim loại khi rèn, được tạo nên khi đun nóng ở 600°C muối Na_2HPO_4 :



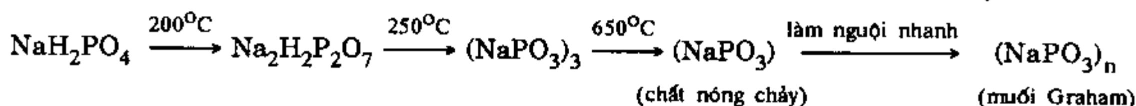
$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Muối $Na_5P_3O_{10}$ dùng để làm bột giặt (tỉ lệ 45%) và làm mềm nước, được tạo nên khi đun nóng ở 420°C hỗn hợp muối Na_2HPO_4 và NaH_2PO_4 :



$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 = Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

Muối NaH_2PO_4 khi được đun nóng đến gần 700^oC biến thành chất nóng chảy, làm nguội nhanh chất lỏng đó sẽ được muối dạng thủy tinh gọi là *muối Graham*. Quá trình tạo thành muối Graham có lẽ đi qua các giai đoạn sau :



$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{200^oC} Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{250^oC} (NaPO_3)_3 \xrightarrow{650^oC} \underset{\text{(chất nóng chảy)}}{(NaPO_3)} \xrightarrow{\text{làm nguội nhanh}} \underset{\text{(muối Graham)}}{(NaPO_3)_n}$$

Muối Graham trong một thời gian dài được coi là hexametaphotphat $(NaPO_3)_6$ (ngày nay tên gọi này vẫn được dùng trong công nghiệp) nhưng có lẽ là polime trimetaphotphat có chứa cả mạch thẳng và mạch nhánh nữa. Nó nóng chảy ở 610^oC, hút ẩm và chảy rữa ở trong không khí biến dần thành muối điphotphat rồi orthophotphat. Muối graham tương đối ít tan trong nước, dung dịch có phản ứng axit yếu. Nó có tác dụng như một chất trao đổi ion, ưu điểm nổi bật là có khả năng giữ lại những cation có điện tích lớn. Bởi vậy nó được dùng chủ yếu để làm mềm nước phục vụ cho nồi hơi, cho công nghiệp thuộc da và công nghiệp dệt.

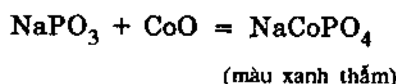
Một ứng dụng thực tế trong phân tích hóa học là sự tạo thành natri metaphotphat từ muối $NaNH_4HPO_4$ đun nóng :



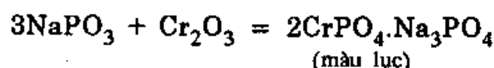
$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

Rồi dùng natri metaphotphat nóng chảy hòa tan oxit hay muối của một số kim loại tạo nên những ngọc orthophotphat có màu đặc trưng giống như ngọc borac để nhận ra kim loại.

Ví dụ :



$$NaPO_3 + CoO = \underset{\text{(màu xanh thẫm)}}{NaCoPO_4}$$



$$3NaPO_3 + Cr_2O_3 = \underset{\text{(màu lục)}}{2CrPO_4.Na_3PO_4}$$

Phân bón hóa học, phân lân

Muốn sinh trưởng bình thường hầu hết cây trồng đều cần một số nguyên tố chính như C, O, H, N, P, K, Mg, Fe, B, Zn, Cu, Mo, Mn, W... Cây đồng hóa được C, O và H từ không khí và nước. Đối với những nguyên tố còn lại, nguồn chính cung cấp cho cây trồng là đất đai. Những hóa chất chứa những nguyên tố dinh dưỡng đó cần bổ sung cho đất để nuôi cây trồng gọi là phân bón hóa học. Có ba loại phân bón hóa học chính là phân đạm, phân lân và phân kali. Phân đạm cung cấp N cho cây dưới dạng ion NO_3^- và ion NH_4^+, phân lân cung cấp P dưới dạng PO_4^{3-} và phân kali cung cấp K dưới dạng K^+. Nitơ có tác dụng kích thích quá trình sinh trưởng, phát dục của cây và xúc tiến tác dụng tổng hợp các chất chứa nitơ ở trong cây. Photphat có ảnh hưởng nhiều đến các quá trình sinh lí của cây trồng. Nó đặc biệt cần thiết cho cây ở thời kì sinh trưởng. Kali có ảnh hưởng đến sự trao đổi và tổng hợp những chất chứa nitơ ở trong cây, có kali cây hút được nitơ nhiều hơn. Ngoài ra kali còn có tác dụng đến việc tạo nên dầu, xenlulozơ ở trong cây, tăng cường sức chống bệnh và chống rét của cây. Bón các phân hóa học đúng phương pháp có tác dụng nâng cao sản lượng và chất lượng của mùa màng.

Ở các nước tiên tiến trên thế giới, ba loại phân chính trên thường được sử dụng theo tỉ lệ N : P_2O_5 : K_2O là vào khoảng 1 : 0,6 : 0,5. Mức bón các loại phân đó ở Hà Lan, nước có mức bón cao nhất thế giới, là 754 kg/ha đất, gấp gần 10 lần so với những

nước có mức bón trung bình khoảng 100*kg/ha*. Ngoài ba loại phân bón chính ở trên, người ta còn dùng các phân vi lượng để cung cấp cho cây trồng những lượng bé hơn rất nhiều của các nguyên tố B, Zn, Cu, Mo... (với tỉ lệ vài phần ngàn hay vài phần vạn các phân tử).

Những **phân đạm** chính thường dùng là : $CO(NH_2)_2$ (46% N), NH_4NO_3 (34 - 35%N), NH_4Cl (24 - 25%N), $(NH_4)_2SO_4$ (20 - 21%N), $Ca(NO_3)_2$ (15 - 17%N), $NaNO_3$ (15 - 16%N), dung dịch amoniac.

Những **phân kali** chính thường dùng là KCl (52 - 60% K_2O), K_2SO_4 (45 - 52% K_2O).

Những dạng phân đạm và phân kali đó đã được xét trong các chương trước, ở đây sẽ xét kĩ hơn tính chất và phương pháp sản xuất các dạng phân lân chính.

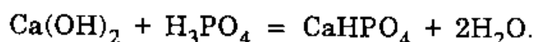
Apatit nghiền (30 - 38% P_2O_5) và **photphorit nghiền** (16 - 18% P_2O_5) có hàm lượng photpho cao nhưng là những hợp chất không tan trong nước. Cây chỉ có thể đồng hóa được chúng khi chúng chuyển từ muối trung hòa thành muối axit. Quá trình chuyển đó xảy ra ở trong đất có môi trường axit cho nên dạng phân này thích hợp với đất rất chua.

Dạng phân này được sản xuất một cách rất đơn giản : sấy khô apatit hay photphorit rồi nghiền thành bột càng mịn càng tốt.

Prexipitat (33 - 40% P_2O_5) có thành phần chính là $CaHPO_4$. Khác với muối photphat trung hòa trên, muối monohiđrophotphat này có thể tan không những trong axit mạnh mà cả trong axit yếu như axit xitric. Prexipitat có thể dùng làm phân bón cho không những đất chua mà cả đất có môi trường trung tính nữa vì nó có thể tan được nhờ axit do rễ cây tiết ra.

Prexipitat được sản xuất bằng cách dùng vôi tôi hay đá vôi trung hòa axit photphoric.

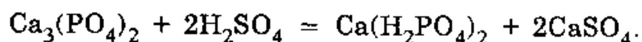
Ví dụ :



$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 + 2H_2O.$$

Supephotphat đơn (14 - 20% P_2O_5) gồm hai chất chính là $Ca(H_2PO_4)_2$ và $CaSO_4$ trong đó muối đihiđrophotphat dễ tan trong nước nên cây có thể đồng hóa được, còn $CaSO_4$ không tan và không có tác dụng gì đối với cây trồng.

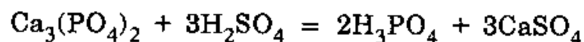
Supephotphat đơn được sản xuất bằng cách cho apatit hay photphorit đã nghiền nhỏ tác dụng với axit sunfuric đặc :



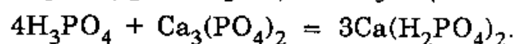
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4.$$

Nhà máy supephotphat Lâm Thao (Phú Thọ) được xây dựng từ năm 1960, hiện nay sau khi đã mở rộng có công suất 70 vạn tấn supephotphat đơn trong một năm. Nhà máy supephotphat Long Thành (Đồng Nai) mới xây dựng mấy năm gần đây có công suất 15 vạn tấn năm.

Supephotphat kép (40 - 50% P_2O_5) là loại phân lân được dùng rộng rãi hơn. Trong supephotphat kép người ta đã loại đi $CaSO_4$ để nâng cao hàm lượng photpho trong phân và giảm bớt công vận chuyển thành phần vô ích đó. Sở dĩ dạng phân lân này được gọi là supephotphat kép vì quá trình sản xuất nó gồm hai giai đoạn : điều chế axit photphoric và điều chế canxi đihiđrophotphat :



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$



$$4H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 = 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Để điều chế H_3PO_4 người ta có thể thay H_2SO_4 bằng HNO_3 hoặc đối với những nước có giàu năng lượng điện người ta đi từ apatit đến P rồi đến H_3PO_4.

Phân lân nung chảy (12 - 14% P_2O_5) hoặc **phân lân thủy tinh** là một hỗn hợp photphat silicat của canxi và magie gồm chủ yếu 4(Ca, Mg)O.P_2O_5 và

$5(Ca, Mg)O.P_2O_5.SiO_2$. Phân lân nung chảy không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch 20% axit xitric nên dùng rất thích hợp với đất chua. Ngoài nguyên tố P còn có thêm hai nguyên tố dinh dưỡng là Ca và Mg và một lượng rất bé các nguyên tố Fe, Co, Mn, Cu, Mo. Một số nước trồng lúa ở trên thế giới như Nhật, Italia đều dùng nhiều phân lân nung chảy này.

Phân lân nung chảy được sản xuất bằng cách nung chảy hỗn hợp apatit, đá xà vân (thành phần chính là magie silicat $3MgO.2SiO_2.2H_2O$) ở nhiệt độ cao trong lò điện rồi làm lạnh đột ngột bằng nước. Sản phẩm thu được ở dạng những hạt vụn trong suốt như thủy tinh nên gọi là phân lân thủy tinh. Sản phẩm này được sấy khô và nghiền thành bột mịn. Một vài nhà máy nhỏ ở nước ta (Văn Điển, Sơn Tây, Hàm Rồng) sản xuất phân lân nung chảy bằng cách nung chảy hỗn hợp apatit, đá xà vân và than cốc trong lò đứng kiểu lò cao.

Phân lân hữu cơ vi sinh. Gần đây một số tỉnh ở nước ta đã sản xuất phân lân hữu cơ vi sinh.

Người ta dùng nhiều loại men vi sinh để chuyển hóa hỗn hợp than bùn và photphorit thành dạng đạm và lân mà cây có thể đồng hóa được. Bước đầu nhận thấy loại phân hữu cơ vi sinh này có hiệu quả tốt ở đồng ruộng của nước ta.

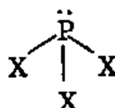
Ngày nay người ta có xu hướng sản xuất nhiều những loại *phân phức hợp* chứa đồng thời một số nguyên tố dinh dưỡng như *amophot* là hỗn hợp của $NH_4H_2PO_4$ và $(NH_4)_2HPO_4$ chứa 10 – 12% N và 47 – 52% P_2O_5, *diamophot* $(NH_4)_2HPO_4$ chứa 18 – 21% N và 50 – 54% P_2O_5, *nitrophotka* là hỗn hợp của amophot và KNO_3 chứa 12 – 16% N, 12 – 16% P_2O_5 và 12 – 16% K_2O.

Photpho halogenua

Photpho tạo nên với halogen hai loại hợp chất chính : photpho trihalogenua (PX_3) và photpho pentahalogenua (PX_5).

Photpho trihalogenua (PX_3) có với tất cả các halogen. Ngoài ra còn có các photpho trihalogenua hỗn hợp như PF_2Cl, PF_2Br, $PFCl_2$ và $PFBr_2$. Các trihalogenua hỗn hợp khác không tách ra được ở dạng tinh khiết mà chỉ nhận biết được ở trong hỗn hợp bằng phương pháp quang phổ.

Ở trạng thái rắn tất cả các photpho trihalogenua đơn hay hỗn tạp đều có mạng lưới phân tử. Phân tử photpho trihalogenua (PX_3) có cấu tạo hình chóp đáy là một tam giác đều :



Góc XPX trong PF_3 là 104°, trong PCl_3 là 102°, trong PBr_3 là 100° và trong PI_3 là 96°. Như vậy trong các hợp chất này, P ở trạng thái lai hóa sp^3 và trạng thái lai hóa đó giảm dần trong các PX_3 từ florua đến iođua.

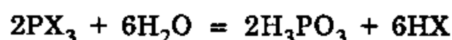
Độ dài của liên kết P – X trong PX_3 là 1,52Å, trong PCl_3 là 2,00Å trong PBr_3 là 2,23Å và trong PI_3 là 2,47Å. So với liên kết đơn P – X bình thường, nhận thấy độ dài liên kết P – F ngắn hơn khoảng 15% và của P – Cl hơi ngắn hơn chút ít. Điều này cho thấy trong PX_3 liên kết có một mức độ kép nhất định giống như liên kết P – O đã xét trước đây, nghĩa là liên kết π ở đây cũng thuộc kiểu cho p → d.

Tất cả các photpho trihalogenua đơn hay hỗn hợp đều có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp :

	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3	PF_2Cl	PF_2Br	$PFCl_2$	$PFBr_2$
Nđnc., ^oC	–152	–94	–40	61	–165	–134	–144	–115
Nđs., ^oC	–101	75	173	120	–47	–16	14	78

Ở điều kiện thường, PF_3 là chất khí không màu, PI_3 là chất rắn màu đỏ còn các trihalogenua khác là chất lỏng không màu.

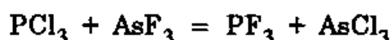
Tất cả các photpho trihalogenua đều bị thủy phân tạo thành axit photphorơ và hiđro halogennua :



$$2PX_3 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 6HX$$

Các photpho trihalogenua (PX_3) có thể điều chế bằng cách cho dư photpho tác dụng với halogen. Riêng PF_3 chỉ có thể điều chế bằng cách gián tiếp : flo hóa hợp chất của photpho.

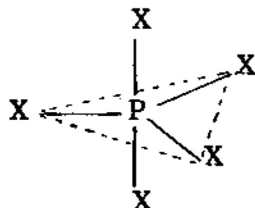
Ví dụ :



$$PCl_3 + AsF_3 = PF_3 + AsCl_3$$

Photpho pentahalogenua (PX_5). Người ta biết được những hợp chất với F, Cl và Br. Ngoài ra còn có một số photpho pentahalogenua hỗn hợp như : PF_4Cl, PF_3Cl_2, PF_3Br_2, $PFCl_4$.

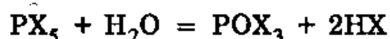
Ở trạng thái khí, các phân tử PF_5 và PCl_5 có cấu tạo hình chóp kép tam giác :



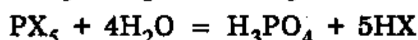
Độ dài của liên kết P – F là 1,57Å của liên kết P – Cl là 2,04Å. Cũng giống như trong trường hợp của các photpho trihalogenua, ở đây liên kết P – F và P – Cl bị rút ngắn lại, nghĩa là cũng có một phần của liên kết π cho kiểu p → d. Trong PCl_5 và PBr_5, nguyên tử P đều có trạng thái lai hóa dsp^3, 5 obitan lai hóa tạo nên liên kết σ với obitan p của halogen.

Ở trạng thái rắn, PBr_5 có mạng lưới ion. Trong tinh thể của PCl_5 có những ion tứ diện PCl_4^+ và ion bát diện PCl_6^- sắp xếp theo kiểu CsCl. Độ dài của liên kết P – Cl trong PCl_4^+ là 1,98Å, hơi ngắn hơn so với độ dài của liên kết P – Cl trong PCl_6^- là 2,07Å. Trong kiến trúc của PBr_5 gồm có ion tứ diện PBr_4^+ và ion Br^-. Độ dài của liên kết P – Br trong PBr_4^+ là 2,13Å rất ngắn hơn so với trong phân tử PBr_3 (2,23Å).

Các photpho pentahalogenua bị thủy phân dễ dàng tạo nên photpho oxihalogenua trong trường hợp có ít nước và tạo nên axit photphoric trong trường hợp có nhiều nước :



$$PX_5 + H_2O = POX_3 + 2HX$$



$$PX_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HX$$

Các photpho pentahalogenua có thể điều chế bằng cách cho photpho tác dụng với dư halogen.

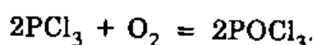
Ngoài hai loại halogenua chính trên đây, photpho còn tạo nên một vài halogenua chứa liên kết P–P trong phân tử, ví dụ như điphotpho tetraclorua (P_2Cl_4) là một chất lỏng tựa như dầu, không có màu (nđnc. là – 28°C, nđs. là 280°C), điphotpho tetraiođua (P_2I_4) là một chất rắn màu đỏ da cam (nđnc. là 125°C).

Sau đây là những halogenua quan trọng trong thực tế.

Photpho triclorua (PCl_3). Photpho triclorua là chất lỏng không màu, nặng hơn nước (tỉ khối 1,57), có mùi ngạt thở. Hơi của nó làm chảy nước mắt và độc ; ở dạng lỏng nó gây bỏng. Photpho triclorua tan trong CS_2, benzen, CCl_4. Nó bốc khói mạnh trong không khí ẩm vì nó tác dụng mãnh liệt với nước tạo thành axit photphorơ và axit clohiđric.

Photpho triclorua có thể kết hợp với clo tạo thành PCl_5, với oxi tạo thành $POCl_3$ và với lưu huỳnh khi đun nóng tạo thành $PSCl_3$.

Ví dụ :



$$2PCl_3 + O_2 = 2POCl_3.$$

Photpho triclorua được dùng làm chất ban đầu để điều chế nhiều hợp chất khác của photpho. Nó là chất clo hóa tốt được dùng vào việc sản xuất phẩm nhuộm, thuốc trừ sâu, dược phẩm và chất hoạt động bề mặt.

Photpho triclorua được điều chế bằng cách đốt cháy photpho dư trong khí clo khô hoặc cho khí clo khô đi vào dung dịch của photpho trắng trong CS_2.

Photpho pentaclorua (PCl_5). Photpho pentaclorua là khối tinh thể màu trắng nếu tinh khiết, nhưng thường có màu lục nhạt vì bị phân hủy một phần thành PCl_3 và Cl_2. Nó cũng độc như PCl_3, thăng hoa ở 159°C và dễ tan trong CCl_4.

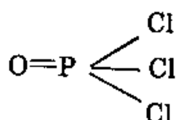
Trong nước nó bị phân hủy hoàn toàn theo hai giai đoạn : giai đoạn thứ nhất tạo nên $POCl_3$ và giai đoạn thứ hai tạo nên H_3PO_4.

Nó có khả năng kết hợp với các chất tạo nên những sản phẩm như $PCl_5.8NH_3$, $PCl_5.AlCl_3$ v.v..

Photpho pentaclorua là chất clo hóa tốt nhất được dùng vào việc sản xuất phẩm nhuộm, thuốc trừ sâu, dược phẩm. Ngoài ra nó còn được dùng làm chất xúc tác.

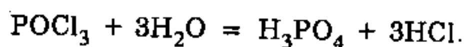
Photpho pentaclorua có thể điều chế bằng cách cho dư khí clo khô tác dụng với PCl_3 ở 45°C hoặc cho khí clo đi qua dung dịch của PCl_3 trong CCl_4.

Photpho oxoclorua ($POCl_3$). Phân tử $POCl_3$ có cấu tạo :



Photpho oxoclorua là chất lỏng (nđnc. là 1°C và nđs. là 107°C) nặng hơn nước (tỉ khối là 1,69) có mùi xốc và độc hơn PCl_3 và PCl_5.

Nó bốc khói mạnh trong không khí ẩm và bị thủy phân hoàn toàn tạo thành axit photphoric và axit clohiđric :



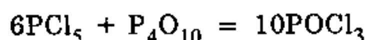
$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl.$$

Trong một lượng ít nước nóng, nó bị phân hủy tạo thành axit poliphotphoric.

Giống như PCl_3 và PCl_5, nó tạo nên những sản phẩm kết hợp khá bền như $POCl_3.BCl_3$, $POCl_3.AlCl_3$ v.v..

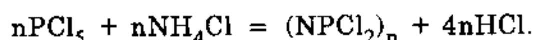
Photpho oxoclorua được dùng để điều chế các chất dẻo hóa, thuốc trừ sâu, chất chiết và nhựa trao đổi ion.

Nó được điều chế bằng cách cho khí oxi đi qua PCl_3 lỏng hoặc dùng $KClO_3$ oxi hóa PCl_3 hoặc cho PCl_5 tác dụng với P_4O_{10} theo phản ứng :



$$6PCl_5 + P_4O_{10} = 10POCl_3$$

Các hợp chất photphonitrilic. Khi cho PCl_5 và NH_4Cl tương tác với nhau ở trạng thái nóng chảy hoặc ở trong dung môi hữu cơ trơ đun sôi, người ta thu được một loạt hợp chất có công thức kinh nghiệm là $(NPCl_2)_n$:

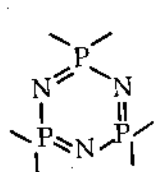


$$nPCl_5 + nNH_4Cl = (NPCl_2)_n + 4nHCl.$$

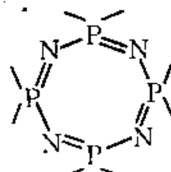
Từ hỗn hợp phản ứng đó có thể tách ra nhiều chất polime khác nhau. Những polime bậc cao (n rất lớn) có kiến trúc mạch thẳng, trong suốt, dẻo và đàn hồi như cao su nên được gọi là *cao su vô cơ*. Chúng chịu được nhiệt độ 200^oC nhưng dễ thủy phân vì vậy việc sử dụng bị hạn chế. Khi thay thế Cl trong polime bằng gốc hữu cơ, chúng bền với nước hơn. Những polime bậc thấp, tách ra được bằng cách chưng cất phân đoạn trong chân không, là những chất ở dạng tinh thể màu trắng, khá dễ bay hơi, có thành phần là $(NPCl_2)_3$ và $(NPCl_2)_4$, không tan trong nước nhưng tan trong các dung môi hữu cơ.

Từ những trime và tetrame này, bằng những chất phản ứng khác nhau người ta có thể tạo ra những dẫn xuất photphonitrilic có công thức chung là $(NPX_2)_n$, trong đó n = 3, 4 và X = F, Br, SCN, CH_3 và C_6H_5.

Nghiên cứu kiến trúc của những trime và tetrame đó bằng phương pháp nhiễu xạ tia Rơnghen, nhận thấy chúng là những phân tử mạch vòng gồm những nguyên tử N và P xen kẽ nhau : trime có vòng phẳng còn tetrame có vòng gấp khúc. Độ dài của liên kết P–N là 1,60Å, nằm giữa độ dài của liên kết đơn (1,84Å) và liên kết đôi (1,57Å), cho thấy liên kết P–N có một phần của liên kết π. Vì ở đây P có hóa trị năm, liên kết π ở đây được tạo nên nhờ các obitan 3d của P và obitan 2p của N, nghĩa là liên kết π cho kiểu p → d. Dưới đây là cấu tạo của vòng N_3P_3 và N_4P_4 trong các trime và tetrame :

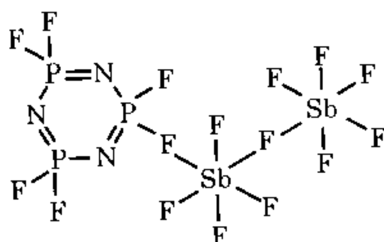


(trime N_3P_3)



(tetrame N_4P_4)

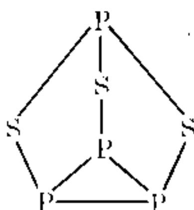
Những halogenua photphonitrilic dễ kết hợp với một số hợp chất như Al_2X_6 và SbF_5 tạo nên những sản phẩm như $P_3N_3X_6.AlBr_3$ (X = Cl, Br), $P_3N_3Br_6.2AlBr_3$, trong đó Al liên kết với N và $(NPF_2)_n.2SbF_5$ (n = 3, 4, 5, 6), trong đó Sb liên kết với P qua nguyên tử F. Ví dụ như phân tử $(NPF_2)_3.2SbF_5$ có cấu tạo như sau :



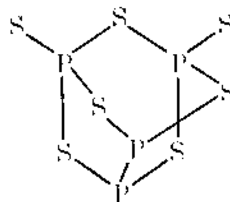
Photphosunfua

Photpho và lưu huỳnh tương tác với nhau ở nhiệt độ 100°*C* tạo nên một loạt sunfua, trong đó quan trọng hơn hết là các sunfua P_4S_3, P_4S_7 và P_4S_{10}. Mỗi một sunfua đó có thể được tạo nên với hiệu suất cao khi trộn P và S với tỉ lệ ứng đúng công thức phân tử và đun nóng hỗn hợp ở một nhiệt độ nhất định. Bằng cách kết tinh lại, chẳng hạn trong parafin nóng chảy, mỗi sunfua đó có thể tách ra dưới dạng tinh thể màu vàng.

Trong kiến trúc tinh thể của P_4S_3 và P_4S_7 đều có nhóm tứ diện P_4, còn những nguyên tử S thì liên kết hoặc với một hoặc hai nguyên tử P :



(Phân tử P_4S_3)



(Phân tử P_4S_7)

Phân tử P_4S_{10} có cấu tạo giống như phân tử P_4O_{10}.

Nhiệt độ nóng chảy của P_4S_3, P_4S_7 và P_4S_{10} là 172, 302 và 200°*C*) nhiệt độ sôi là 480, 523 và 530°*C* tương ứng.

Khi đun nóng trong điều kiện không có không khí, cả ba sunfua sôi không bị phân hủy. Ở trong không khí, chúng chỉ bền ở nhiệt độ thường ; khi đun nóng chúng bốc cháy tạo thành P_4O_{10} và SO_2. Trong hơi ẩm và ở nhiệt độ thường, P_4S_3 không bị biến đổi còn P_4S_7 và P_4S_{10} bị thủy phân dần tạo thành oxiaxit và khí H_2S.

Các nguyên tố asen, antimon và bitmut

Tính chất lí, hóa học. Giống với P, các nguyên tố As và Sb có một vài dạng thù hình, dạng không kim loại và dạng kim loại. Riêng Bi chỉ có dạng kim loại.

Dạng không kim loại của As và Sb, được tạo nên khi làm ngưng tụ hơi của chúng là những chất rắn màu vàng gọi là asen vàng, atimon vàng. Chúng có mạng lưới phân tử như photpho trắng, tại các mắt của mạng lưới là những phân tử tứ diện As_4 , Sb_4. Chúng cũng tan trong CS_2 cho dung dịch gồm những phân tử As_4 , Sb_4 . So với photpho trắng, asen vàng kém bền hơn nhiều, ở nhiệt độ thường dưới tác dụng của ánh sáng nó chuyển nhanh sang dạng kim loại ; antimon vàng còn kém bền hơn nữa, nó chỉ tồn tại ở nhiệt độ rất thấp.

Dạng kim loại của asen có màu trắng bạc, của antimon, trắng bạc phơn phớt đỏ. Chúng có kiến trúc lớp giống như photpho đen, dẫn điện và dẫn nhiệt nhưng giòn dễ nghiền thành bột. Chúng không tan trong CS_2. Dưới đây là những tính chất vật lí quan trọng của chúng (bảng 23)

Bảng 23

Một số tính chất vật lí của As, Sb và Bi dạng kim loại

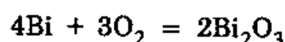
Tính chất	As	Sb	Bi
Nhiệt độ nóng chảy, ^oC	817 (36*atm*)	630	271
Nhiệt độ sôi, ^oC	610	1635	1564
Tỉ khối	5,7	6,7	9,8

Bi có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi chênh lệch nhau nhiều nên được dùng làm chất mang nhiệt và dung môi của uran trong kĩ thuật hạt nhân.

Hơi của As, Sb và Bi đều gồm những phân tử tứ diện E_4 giống như P_4 . Phân tử As_4 bắt đầu phân hủy ở 1325^oC và phân hủy hoàn toàn ở 1700^oC. Ở 2000^oC, trong hơi của Sb và Bi có cân bằng $E_4 \rightleftharpoons 2E_2 \rightleftharpoons 4E$ và trên nhiệt độ đó chỉ có phân tử một nguyên tử.

Trong không khí ở điều kiện thường, Sb không bị biến đổi, còn As và Bi bị oxi hóa trên bề mặt nhưng khi đun nóng, chúng đều cháy tạo thành oxit.

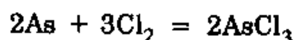
Ví dụ :



$$4Bi + 3O_2 = 2Bi_2O_3$$

Ở dạng bột nhỏ, cả ba kim loại bốc cháy trong khí clo tạo thành triclorua.

Ví dụ :

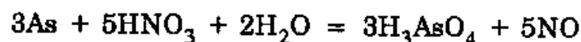


$$2As + 3Cl_2 = 2AsCl_3$$

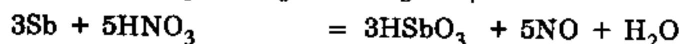
Khi đun nóng, chúng tương tác với brom, iot và lưu huỳnh.

Với các kim loại kiềm, kiềm thổ và một số kim loại khác, As, Sb và Bi tương tác tạo nên asenua, antimonua và bitmutua (đa số những hợp chất này bị axit phân hủy dễ dàng). Với các kim loại còn lại, chúng tạo nên hợp kim. Sb khi cho thêm vào Sn và Pb làm tăng độ cứng và độ bền axit của hợp kim. Hợp kim quan trọng của Sb là hợp kim chữ in. Bitmut tạo nên những hợp kim dễ nóng chảy. Những hợp kim này được dùng chủ yếu trong thiết bị cứu hỏa tự động, thiết bị báo hiệu và dùng để hàn. Hợp kim quen thuộc của Bi là *hợp kim Uđơ* gồm 50% Bi, 25% Pb, 12,50 % Sn và 12,5% Cd nóng chảy ở 71^oC.

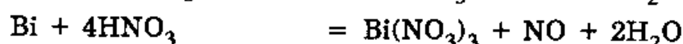
Có thế điện cực dương, các kim loại As, Sb và Bi không tan trong dung dịch axit clohiđric nhưng tan trong axit nitric, trong đó As biến thành axit asenic H_3AsO_4, Sb thành axit metaantimonic $HSbO_3$ (đúng ra là $xSb_2O_5.yH_2O$), còn Bi thành bitmut nitrat $Bi(NO_3)_3$:



$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$



$$3Sb + 5HNO_3 = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O$$



$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Riêng As còn có thể tan trong kiềm nóng chảy giải phóng H_2 :

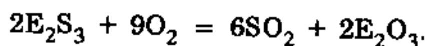


$$2As + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2$$

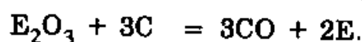
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Cả ba nguyên tố As, Sb và Bi đều có tương đối phổ biến trong thiên nhiên. As chiếm 1.10^{-4}%, Sb chiếm 5.10^{-6}% và Bi chiếm 2.10^{-6}% tổng số nguyên tử trong vỏ Trái Đất. Chúng tồn tại chủ yếu

dưới dạng khoáng vật sunfua : reanga (As_4S_4), oripimen (As_2S_3), antimonit (Sb_2S_3) và bimutin (Bi_2S_3). Ngoài ra chúng thường ở lẫn trong các khoáng vật của kim loại khác.

Để điều chế As, Sb và Bi, người ta thường đốt cháy khoáng vật sunfua trong không khí để chuyển nó thành oxit rồi dùng than khử oxit thành kim loại.



$$2E_2S_3 + 9O_2 = 6SO_2 + 2E_2O_3.$$



$$E_2O_3 + 3C = 3CO + 2E.$$

Hiđrua của asen, antimon và bitmut

Ba nguyên tố As, Sb và Bi chỉ tạo nên hiđrua kiểu EH_3 có cấu tạo giống với NH_3 và PH_3. AsH_3 (asin) và SbH_3 (stibin) là chất khí không có màu ; AsH_3 có mùi tỏi còn SbH_3, mùi trứng thối. Tất cả đều rất độc. Dưới đây là một số đặc điểm của các hiđrua đó so với NH_3 và PH_3 (bảng 24)

Bảng 24

Một số đặc điểm của các hidrua EH3

Đặc điểm	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Độ dài của liên kết E–H, *Å*	1,01	1,4	1,52	1,7
Năng lượng trung bình của liên kết, *kJ/mol*	380	323	281	256
Góc HEH	107^o	93^o	92^o	91^o
Momen lưỡng cực, *D*	1,47	0,58	0,22	0,12
Nhiệt độ nóng chảy, ^oC	– 78	– 133,8	– 116	– 88
Nhiệt độ sôi, ^oC	– 33	– 87,7	– 62	– 18
Nhiệt tạo thành ΔH^o, *kJ/mol*	– 46,1	+ 9,6	+ 67	+ 144,6

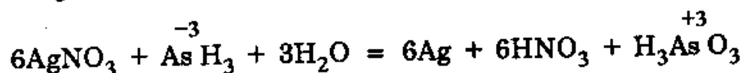
Năng lượng trung bình của liên kết E–H giảm dần làm cho độ bền nhiệt của các hiđrua giảm xuống từ NH_3 đến BiH_3 : NH_3 và PH_3 khá bền, AsH_3 tương đối bền (phân hủy ở 300°*C*) còn SbH_3 và BiH_3 rất kém bền. Trên thực tế BiH_3 phân hủy ngay khi được tạo nên, cho nên chỉ phát hiện được những vết của nó. Sự biến đổi đó cũng phù hợp với sự biến đổi nhiệt tạo thành của các hiđrua. Là hợp chất thu nhiệt mạnh, AsH_3 và SbH_3 dễ phân hủy khi đun nóng tạo nên trên thành bình kết tủa màu đen lấp lánh như gương.

Sự giảm góc HEH đến gần 90° và sự giảm momen lưỡng cực của các hiđrua EH_3 là kết quả của sự giảm khả năng lai hóa sp^3 của các nguyên tố từ N đến Bi, nghĩa là sự tham gia của obitan s vào hiện tượng lai hóa sp^3 giảm dần.

Cũng vì lí do đó, tính chất cho cặp electron của các hiđrua yếu dần. Một ví dụ là NH_3 có khả năng kết hợp dễ dàng không những với các axit mà cả với nước, PH_3 kết hợp với những axit mạnh nhất như $HClO_4$, HNO_3, còn AsH_3 chỉ kết hợp với HI ở nhiệt độ thấp (phát hiện được bằng phương pháp phổ hồng ngoại) và SbH_3 hoàn toàn không có khả năng đó.

Ngược lại tính khử tăng lên nhanh chóng từ NH_3 đến SbH_3. Trong khi NH_3 không phải là chất khử đặc trưng thì PH_3, AsH_3 và SbH_3 là chất khử rất mạnh, chẳng hạn như chúng dễ bốc cháy trong không khí, chúng khử được muối của các kim loại như Cu, Ag đến kim loại.

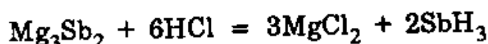
Ví dụ như AsH_3 khử được Ag^+ đến Ag theo phản ứng :



$$6AgNO_3 + \overset{-3}{As}H_3 + 3H_2O = 6Ag + 6HNO_3 + H_3\overset{+3}{As}O_3$$

Asin và stibin có thể điều chế bằng cách cho muối của chúng tác dụng với axit.

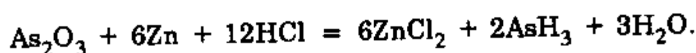
Ví dụ :



$$Mg_3Sb_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2SbH_3$$

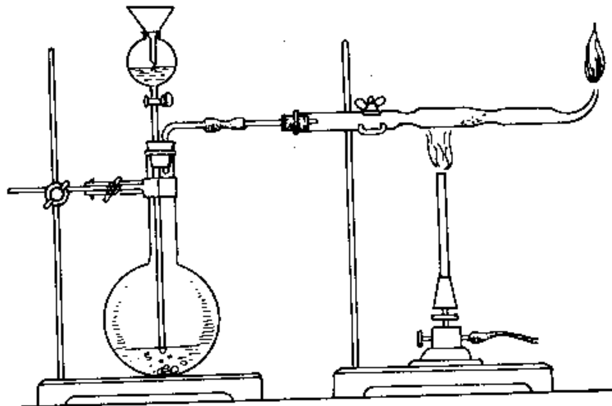
Cách điều chế dễ dàng hơn là cho kẽm trong axit clohiđric tác dụng với một hợp chất nào tan được của As và Sb.

Ví dụ :



$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 6ZnCl_2 + 2AsH_3 + 3H_2O.$$

Người ta lợi dụng phản ứng này và tính kém bền nhiệt của AsH_3 để phát hiện ra những trường hợp bị đầu độc bởi asen bằng một bộ dụng cụ rất đơn giản (hình 77). Lấy vật phẩm cần xét nghiệm (nghi có asen) cho vào bình cầu cùng với những hạt kẽm tinh khiết (không chứa As) và mở khóa phễu để dung dịch HCl nhỏ dần xuống bình cầu. Nếu có hợp chất của asen thì có khí AsH_3 bay lên và khi đốt nóng ống thủy tinh, AsH_3 phân hủy tạo nên ở trên thành ống thủy tinh một lớp gương màu đen của asen kim loại. Gương asen tan trong nước Javen trong khi gương antimon không tan. Cần chú ý rằng, kẽm thị trường có chứa một lượng rất bé asen, cho nên không được ngửi khí H_2 điều chế bằng tác dụng của kẽm với axit clohiđric vì trong đó có lẫn một ít AsH_3.



Hình 77 – Bộ dụng cụ dùng để phát hiện trường hợp bị đầu độc bởi asen

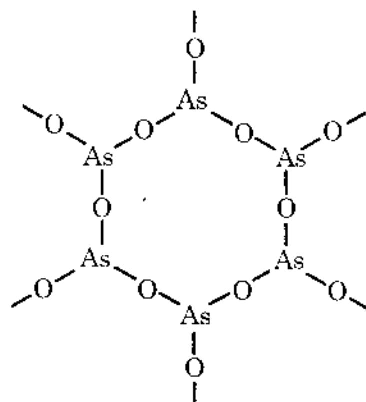
Oxit của As, Sb và Bi với số oxi hóa +3

Ở trạng thái khí, các oxit của As (III) và Sb (III) tồn tại dưới dạng phân tử kép As_4O_6 và Sb_4O_6 có cấu tạo giống như phân tử P_4O_6. Còn oxit của Bi (III) ở dạng phân tử đơn Bi_2O_3. Ở nhiệt độ rất cao (trên 1800°C), các phân tử kép phân li thành phân tử đơn.

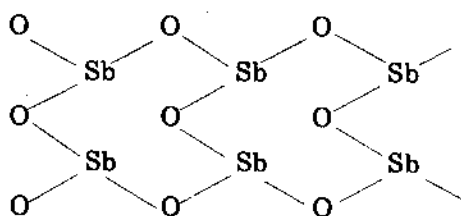
Ở trạng thái rắn, cả ba oxit đều có một vài dạng tinh thể, các oxit của As (III) và Sb (III) có màu trắng, Bi_2O_3 có màu vàng. Khi đun nóng, Sb (III) oxit đổi sang màu vàng, Bi_2O_3 đổi sang màu hung và khi để nguội chúng trở lại màu cũ.

Dạng lập phương của asen (III) oxit bền ở nhiệt độ thường, thăng hoa dễ dàng ở 135°C (nđnc. 275°C, nđs. 565°C). Tuy nhiên ở nhiệt độ thường, dạng lập phương chuyển chậm sang dạng đơn tà (nđnc. 315°C) dạng này bền ở trên 200°C. Khi làm nguội chậm hơi, sẽ thu được dạng thủy tinh bền ở trên 310°C. Dạng lập phương gồm những phân

tử As_4O_6 như trong trạng thái khí còn dạng đơn tà gồm những chóp AsO_3 liên kết với nhau tạo thành lớp với độ dài của liên kết As–O là 1,80Å :

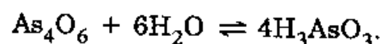


Dạng lập phương của antimon (III) oxit bền ở nhiệt độ dưới 270°C. Dạng tà phương bền ở trên nhiệt độ đó, nóng chảy ở 650°C và sôi ở 1560°C. Dạng lập phương cũng gồm những phân tử Sb_4O_6 giống như trong trạng thái khí, còn dạng tà phương gồm các chóp SbO_3 liên kết với nhau thành mạch kép dài vô tận :



Dạng lập phương của Bi_2O_3 có kiến trúc ion (hình 78)

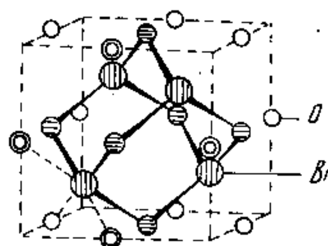
Ba oxit đều rất ít tan trong nước, trừ asen (III) oxit tan nhiều hơn chút ít (khoảng 2% ở 25°C) cho dung dịch có tính axit yếu gọi là axit asenơ :



$$As_4O_6 + 6H_2O \rightleftharpoons 4H_3AsO_3.$$

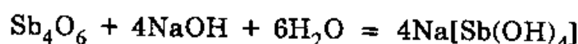
Trong dung dịch axit asenơ có thể có cả axit metaasenơ $HAsO_2$. Những axit này đều không tách ra được ở trạng thái tự do, khi cô cạn dung dịch chỉ thu được oxit.

Trong các oxit trên, tính axit giảm xuống và tính bazơ tăng lên từ As đến Bi. Asen (III) oxit tan dễ dàng trong dung dịch kiềm tạo thành muối asenit và hiđroxoasenit. Antimon (III) oxit không tan trong dung dịch loãng của axit nitric và axit sunfuric nhưng tan trong axit clohiđric và axit hữu cơ. Mặt khác *antimon* (III) oxit tan được trong dung dịch kiềm tạo thành hiđroxoantimonit.



Hình 78 – Kiến trúc tinh thể của Bi_2O_3

Ví dụ :



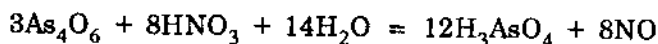
$$Sb_4O_6 + 4NaOH + 6H_2O = 4Na[Sb(OH)_4]$$

Bi_2O_3 tan dễ dàng trong dung dịch axit tạo thành muối của Bi^{3+} và hầu như không tan trong dung dịch kiềm.

Khi đun nóng, các oxit bị cacbon và hiđro khử dễ dàng đến kim loại

Asen (III) oxit thể hiện tính khử khi tác dụng với O_3, H_2O_2, $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, trong đó nó bị oxi hóa đến ion AsO_4^{3-}.

Ví dụ :

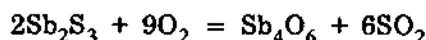


$$3As_4O_6 + 8HNO_3 + 14H_2O = 12H_3AsO_4 + 8NO$$

Asen (III) oxit rất độc, liều lượng chết người là 0,1g. Nó được dùng để chế thuốc trừ sâu trong nông nghiệp, chế thủy tinh trong suốt và chế chất màu.

Các oxit của As, Sb và Bi ở mức oxi hóa +3 được điều chế bằng cách đốt cháy nguyên tố hay sunfua trong không khí.

Ví dụ :



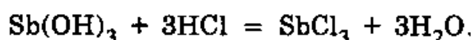
$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = Sb_4O_6 + 6SO_2$$

Hiđroxit của As, Sb và Bi với số oxi hóa +3

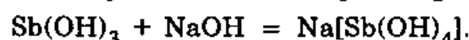
$As(OH)_3$ chỉ biết trong dung dịch còn $Sb(OH)_3$ và $Bi(OH)_3$ là kết tủa màu trắng có dạng bông, rất ít tan trong nước và dễ mất nước biến thành antimonyl hiđroxit SbO(OH) và bimutyl hiđroxit BiO(OH).

Trong các hiđroxit này, tính axit giảm xuống và tính bazơ tăng lên từ As đến Bi. $As(OH)_3$ là axit yếu (axit asenơ), $Sb(OH)_3$ là chất lưỡng tính, tan được trong dung dịch axit và dung dịch kiềm.

Ví dụ :



$$Sb(OH)_3 + 3HCl = SbCl_3 + 3H_2O.$$



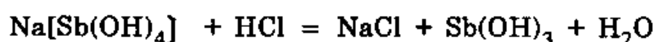
$$Sb(OH)_3 + NaOH = Na[Sb(OH)_4].$$

còn $Bi(OH)_3$ là chất bazơ, tan dễ dàng trong axit tạo nên muối của cation Bi^{3+} và hầu như không tan trong dung dịch kiềm.

Theo chiều tăng của tính bazơ trong các hiđroxit, độ bền của muối cation E^{3+} tăng lên : các muối của As^{3+} với oxiaxit không tách ra được ở trạng thái tự do, Sb (III) có những muối $Sb_2(SO_4)_3$, $Sb(NO_3)_3$, $SbPO_4$ còn các muối của Bi^{3+} hoàn toàn bền.

Cũng theo chiều biến đổi đó, tính khử của các hiđroxit giảm xuống : *axit asenơ* là chất khử mạnh (tuy nhiên kém hơn H_3PO_3) trong môi trường kiềm, trong khi $Bi(OH)_3$ chỉ thể hiện tính khử khi tác dụng với những chất oxi hóa mạnh nhất trong môi trường kiềm mạnh.

Axit asenơ được điều chế bằng cách hòa tan asen (III) oxit vào nước còn các hiđroxit $Sb(OH)_3$ và $Bi(OH)_3$ được điều chế từ muối clorua tương ứng và dung dịch kiềm. Riêng $Sb(OH)_3$ có thể điều chế bằng tương tác của axit mạnh với muối antimonit :



$$Na[Sb(OH)_4] + HCl = NaCl + Sb(OH)_3 + H_2O$$

Trihalogenua EX_3 của As, Sb và Bi

Các nguyên tố As, Sb và Bi tạo nên hai loại halogenua chính là trihalogenua EX_3 và pentahalogenua EX_5 (trong đó E = As, Sb và Bi, X = F, Cl và I).

Cả ba nguyên tố tạo nên *trihalogenua* EX_3 với tất cả các halogen. Chúng có cấu tạo phân tử và tính chất lí hóa giống với PX_3. Phân tử trihalogenua EX_3 có cấu tạo hình chóp tam giác mà nguyên tố E nằm ở đỉnh, góc XEX xấp xỉ $100°$, nghĩa là trong các phân tử đó, nguyên tử As, Sb hay Bi đều ở trạng thái lai hóa sp^3.

Trừ BiF_3 là chất khó nóng chảy, tất cả các trihalogenua khác đều là hợp chất cộng hóa trị, nghĩa là chúng là chất lỏng hoặc chất rắn dễ nóng chảy và dễ tan trong các dung môi hữu cơ.

Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các trihalogenua (bảng 25)

Bảng 25

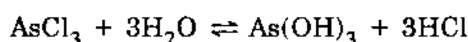
Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của trihalogenua EX_3

Chất	AsF_3	SbF_3	BiF_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$	$AsBr_3$	$SbBr_3$	$BiBr_3$	AsI_3	SbI_3	BiI_3
Nđnc., ^oC	−6	292	730	−16	73	234	31	97	218	144	171	408
Nđs., ^oC	57	319	–	130	221	411	221	288	461	403	401	439

Trừ AsI_3 và SbI_3 có màu đỏ, BiI_3 màu nâu và BiI_3 màu vàng, các trihalogenua còn lại đều có màu trắng.

Các trihalogenua đều tan trong nước và bị thủy phân mạnh. Phản ứng thủy phân của AsX_3 không xảy ra hoàn toàn như trong trường hợp của PX_3 :

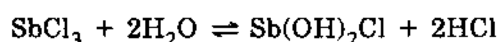
Ví dụ :



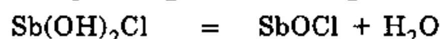
$$AsCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons As(OH)_3 + 3HCl$$

SbX_3 và BiX_3 cũng bị thủy phân mạnh nhưng tạo nên muối bazơ, muối bazơ này dễ mất nước tạo thành oxohalogenua (antimonyl halogenua, bitmutyl halogenua)

Ví dụ :

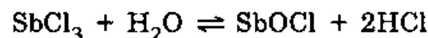


$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$



$$Sb(OH)_2Cl = SbOCl + H_2O$$

Phản ứng chung là :

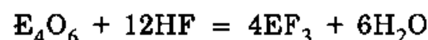


$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$

(antimonyl clorua)

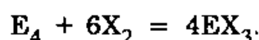
Các trihalogenua EX_3 dễ dàng kết hợp với halogenua kim loại kiềm MX tạo nên những phức chất có công thức chung là $M[EX_4]$, $M_2[EX_5]$, với một số hợp chất khác tạo nên những sản phẩm như $AsCl_3.4NH_3$; $BiCl_3.NO$, $BiCl_3.NO_2$ v.v...

Các triflorua EF_3 có thể điều chế bằng cách cho oxit tương ứng tác dụng với axit flohiđric :



$$E_4O_6 + 12HF = 4EF_3 + 6H_2O$$

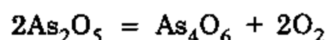
Những trihalogenua khác được điều chế trực tiếp từ các nguyên tố :



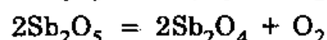
$$E_4 + 6X_2 = 4EX_3.$$

Oxit của As, Sb và Bi với số oxi hóa +5

Asen (V) oxit là chất ở dạng khối vô định hình giống như thủy tinh và antimon (V) oxit là chất ở dạng bột màu vàng nhạt. Kiến trúc của chúng đều chưa được biết rõ và người ta thường gán cho chúng công thức kinh nghiệm là As_2O_5 và Sb_2O_5. Bi_2O_5 là chất ở dạng bột màu nâu thẫm, rất dễ phân hủy thành Bi_2O_3 và O_2. Các oxit kia phân hủy ở nhiệt độ cao hơn (trên 400°C) thành oxi và oxit thấp hơn.

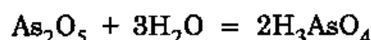


$$2As_2O_5 = As_4O_6 + 2O_2$$



$$2Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4 + O_2$$

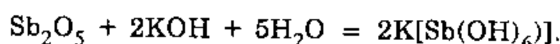
As_2O_5 dễ tan trong nước tạo thành axit asenic :



$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$

nên khi để trong không khí, nó bị chảy rữa, còn Sb_2O_5 và Bi_2O_5 rất ít tan trong nước. Sb_2O_5 tan dễ dàng trong dung dịch kiềm tạo thành hexahiđroxoantimonat.

Ví dụ :

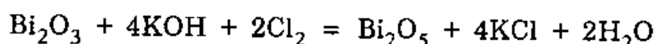


$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6)].$$

Khác với P_4O_{10}, các oxit của As, Sb và Bi (V) có tính oxi hóa mạnh, chúng giải phóng khí clo khi tương tác với axit clohiđric.

Các oxit As_2O_5 và Sb_2O_5 có thể điều chế bằng cách làm mất nước của oxiaxit tương ứng, riêng Bi_2O_5 có thể điều chế bằng cách dùng chất oxi hóa rất mạnh như Cl_2, O_3, $KMnO_4$ oxi hóa Bi_2O_3 ở trong dung dịch kiềm đặc.

Ví dụ :



$$Bi_2O_3 + 4KOH + 2Cl_2 = Bi_2O_5 + 4KCl + 2H_2O$$

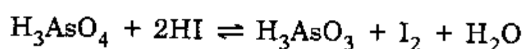
Ngoài hai loại oxit trên, ba nguyên tố As, Sb và Bi còn cho oxit có công thức chung là E_2O_4 , nhưng chỉ có Sb_2O_4 là đặc trưng hơn. Sb_2O_4 là chất rắn, không nóng chảy, không bay hơi và không tan trong nước. Một số tính chất hóa học của nó cho thấy nó ứng với công thức $SbSbO_4$, nghĩa là muối antimon antimonat. Oxit đó được tạo nên khi đun nóng Sb hay bất kì oxit, sunfua của Sb trong không khí ở nhiệt độ từ 300 - 900°C.

Oxiaxit của As, Sb và Bi với số oxi hóa +5

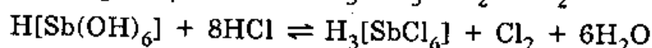
Axit asenic H_3AsO_4 là chất rắn, dễ tan trong nước cho dung dịch axit . *Axit antimonic* là kết tủa vô định hình màu trắng, hầu như không tan trong nước và có thành phần $xSb_2O_5.yH_2O$ biến đổi tùy theo cách điều chế. Axit asenic ($K_1 = 5{,}6.10^{-3}$, $K_2 = 1{,}7.10^{-7}$, $K_3 = 3{,}0.10^{-12}$) có độ mạnh gần bằng axit orthophotphoric, axit antimonic là axit khá yếu. Giống H_3PO_4 , axit asenic khi đun nóng cũng mất nước dần biến thành *axit diasenic* $H_4As_2O_7$ rồi *axit metaasenic* $HAsO_3$.

Muối của axit asenic là *asenat*, của axit antimonic là *antimonat*. Asenat tương tự và đồng hình với photphat. Asenat ngưng tụ kém bền hơn photphat ngưng tụ. Muối antimonat thường là dẫn xuất của axit hexahiđroxoantimonic $H[Sb(OH)_6]$, ứng với hiđrat của axit metaasenic $HSbO_3 . 3H_2O$. Muối $Na[Sb(OH)_6]$ là một trong những muối khó tan nhất của natri nên được dùng để nhận ra ion Na^+. Giống với photphat, các asenat và antimonat thường không có màu và khó tan trong nước.

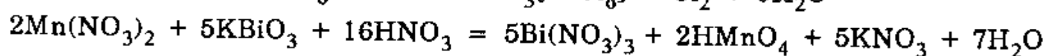
Người ta không biết được axit bitmutic nhưng biết được muối *bitmutat* của kim loại kiềm và kiềm thổ, ví dụ như $NaBiO_3$ (màu vàng), $KBiO_3$ (màu vàng), $Ca(BiO_3)_2.4H_2O$ (màu da cam). Khác với H_3PO_4 , tính chất hóa học đặc trưng của các oxiaxit của As, Sb và Bi ở số oxi hóa +5 và các muối của chúng là khả năng oxi hóa, khả năng đó tăng lên từ As đến Bi. Axit asenic và axit antimonic chỉ thể hiện khả năng oxi hóa trong môi trường axit , còn bitmutat oxi hóa cả trong môi trường kiềm. Axit asenic chỉ oxi hóa được những chất khử mạnh như HI đến iot, axit antimonic oxi hóa được những chất khử không mạnh như HCl đến clo, còn bitmutat oxi hóa được ion Mn^{2+} đến ion MnO_4^- :



$$H_3AsO_4 + 2HI \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$$



$$H[Sb(OH)_6] + 8HCl \rightleftharpoons H_3[SbCl_6] + Cl_2 + 6H_2O$$



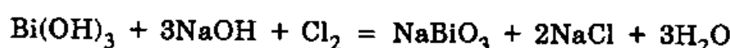
$$2Mn(NO_3)_2 + 5KBiO_3 + 16HNO_3 = 5Bi(NO_3)_3 + 2HMnO_4 + 5KNO_3 + 7H_2O$$

So sánh hoạt tính oxi hóa khử của các nguyên tố As, Sb và Bi ở các số oxi hóa +3 và +5, ta được sơ đồ sau đây :

Tính khử tăng lên ←		
As(III)	Sb(III)	Bi(III)
As(V)	Sb(V)	Bi(V)
Tính oxi hóa tăng lên →		

Axit asenic và axit antimonic có thể điều chế bằng cách cho As, Sb có tác dụng với axit nitric đặc và nóng. Muối bitmutat được điều chế bằng tương tác của những chất oxi hóa mạnh nhất với huyền phù của $Bi(OH)_3$ trong dung dịch kiềm đặc đun sôi.

Ví dụ :



$$Bi(OH)_3 + 3NaOH + Cl_2 = NaBiO_3 + 2NaCl + 3H_2O$$

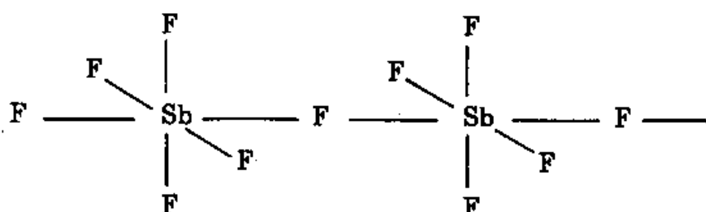
Pentahalogenua EX_5 của As, Sb và Bi

Ngày nay người ta đã biết được bốn *pentahalogenua* AsF_5, SbF_5, BiF_5 và $SbCl_5$. Phân tử của chúng có cấu tạo hình chóp kép tam giác, giống như phân tử PX_5, với các nguyên tử halogen ở các đỉnh và các nguyên tử As, Sb hay Bi ở trung tâm. Trong các phân tử, As, Sb và Bi ở trạng thái lai hóa dsp^3.

Ở điều kiện thường, AsF_5 là chất khí, SbF_5 là chất lỏng nhớt, $SbCl_5$ là chất lỏng màu vàng bốc khói và BiF_5 là chất rắn dạng tinh thể. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng :

	AsF_5	SbF_5	BiF_5	$SbCl_5$
Nđnc., °C...	–90	+8	151	3
Nđs., °C...	–53	143	230	140

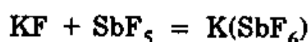
Từ AsF_5 đến SbF_5, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng lên đột ngột là vì ở trong antimon pentaflorua có hiện tượng trùng hợp phân tử, những phân tử SbF_5 liên kết với nhau qua cầu F tạo thành phân tử polime trong đó Sb có phối trí 6 :



Các pentaflorua EF_5 là chất flo hóa mạnh, $SbCl_5$ là chất clo hóa mạnh trong hóa học hữu cơ.

Tính chất hóa học đặc trưng của các pentahalogenua EX_5 là dễ kết hợp với một số hợp chất tạo nên những sản phẩm như $SbF_5.NO_2$, $SbF_5.SO_2$, $AsF_5.IF_7$. Chúng cũng kết hợp với halogenua kim loại kiềm MX tạo thành phức chất có công thức chung $M(EX_6)$.

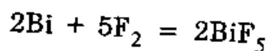
Ví dụ :



$$KF + SbF_5 = K(SbF_6)$$

Khi tương tác với nước, các pentahalogenua tạo nên axit.

Các pentaflorua AsF_5, BiF_5 và SbF_5 có thể điều chế bằng cách cho dư halogen tác dụng với kim loại, ví dụ khí flo tác dụng với bitmut lỏng ở nhiệt độ 600°C và dưới áp suất thấp :



$$2Bi + 5F_2 = 2BiF_5$$

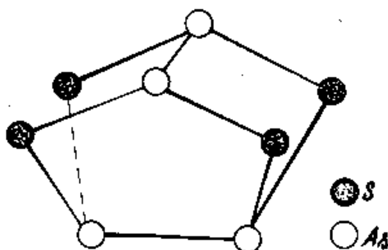
Riêng AsF_5 còn có thể điều chế bằng tác dụng của AsF_3 với hỗn hợp SbF_3 và Br_2 :

$$2SbF_3 + AsF_3 + Br_2 = 2SbF_2Br + AsF_5.$$

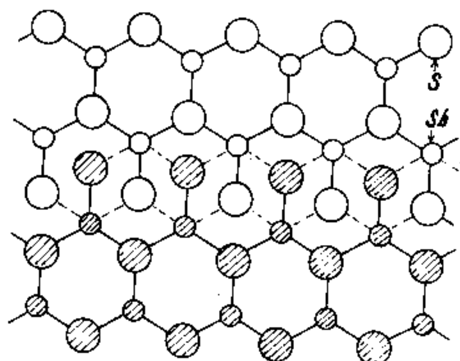
Sunfua của As, Sb và Bi

As, Sb và Bi tạo nên những sunfua có thành phần tương tự những oxit. As và Sb tạo nên hai loại sunfua chung là E_4S_6 (hay E_2S_3) và E_2S_5 (E = As, Sb), Bi chỉ tạo nên sunfua Bi_2S_3. Những sunfua E_2S_3 của ba nguyên tố đó còn tồn tại tự do trong thiên nhiên dưới dạng khoáng vật. Ngoài ra As còn tạo nên sunfua As_4S_4 , gọi là reanga (hùng hoàng) ; Sb tạo nên sunfua Sb_2S_4.

Các sunfua As_4S_6 và As_2S_5 là chất ở dạng bột màu vàng, As_4S_4 và Sb_2S_3 vô định hình có màu đỏ da cam, Sb_2S_3 tinh thể và Bi_2S_3 có màu nâu đen. As_4S_6 nóng chảy ở 230°C và sôi ở 707°C, hơi của nó gồm những phân tử As_4S_6 có cấu tạo giống như phân tử As_4O_6. As_4S_4 nóng chảy ở 307°C và sôi ở 565°C. Hơi của nó gồm những phân tử As_4S_4 chứa tứ diện As_4 (Hình 79) với độ dài của liên kết As–As là 2,49Å, của liên kết As–S là 2,23Å, Sb_2S_3 tinh thể nóng chảy ở 550°C và sôi ở 1180°C. Nó có kiến trúc khác thường, bao gồm những mạch cài vào nhau của hai loại nguyên tử Sb khác nhau về số phối trí và về độ dài của liên kết (Hình 80) :

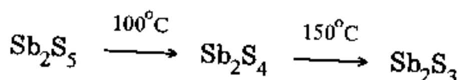


Hình 79 – Cấu tạo của phân tử As_4S_4



Hình 80 – Kiến trúc tinh thể của Sb_2S_3

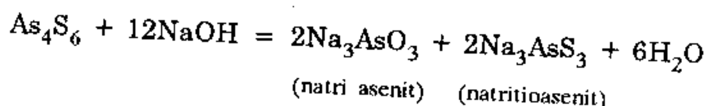
Các pentasunfua kém bền hơn so với các pentaoxit, khi đun nóng trong điều kiện không có không khí, chúng dễ chuyển sang trisunfua E_2S_3. Trong trường hợp của Sb_2S_5, trước khi chuyển sang trisunfua, nó chuyển sang sunfua trung gian Sb_2S_4 :



$$Sb_2S_5 \xrightarrow{100^\circ C} Sb_2S_4 \xrightarrow{150^\circ C} Sb_2S_3$$

Khi đun nóng trong không khí, các sunfua của As, Sb và Bi dễ cháy chuyển thành oxit. Tất cả các sunfua của As, Sb và Bi đều ít tan trong nước và dung dịch axit loãng. Giống như oxit, sunfua của As và Sb có thể tan trong dung dịch kiềm.

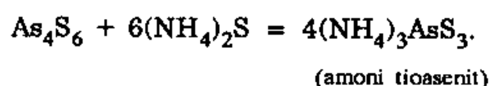
Ví dụ :



$$As_4S_6 + 12NaOH = \underset{\text{(natri asenit)}}{2Na_3AsO_3} + \underset{\text{(natritioasenit)}}{2Na_3AsS_3} + 6H_2O$$

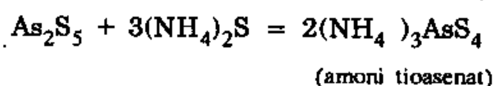
Chúng cũng tan trong dung dịch sunfua kim loại kiềm hay amoni tạo thành muối tio.

Ví dụ :



$$As_4S_6 + 6(NH_4)_2S = 4(NH_4)_3AsS_3.$$

(amoni tioasenit)

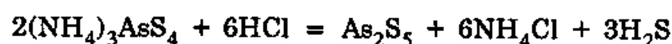


$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4$$

(amoni tioasenat)

Khi axit hóa dung dịch của các muối tio đó, sunfua tương ứng sẽ lắng xuống :

Ví dụ :



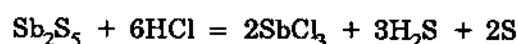
$$2(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6NH_4Cl + 3H_2S$$

Sunfua của asen không tan trong axit clohiđric đặc nhưng sunfua của Sb và Bi tan được.

Ví dụ :



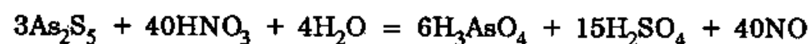
$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$$



$$Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S + 2S$$

Tất cả các sunfua của As, Sb và Bi đều tan trong axitnitric đặc

Ví dụ :

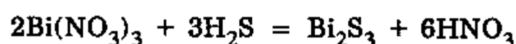


$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 15H_2SO_4 + 40NO$$

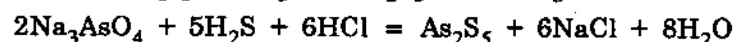
Sunfua của asen được dùng để làm rụng lông của da thú, làm thuốc nổ và chất màu vô cơ ; Sb_2S_3 được dùng để sản xuất thuốc nổ, diêm và thủy tinh ; Sb_2S_7 được dùng để lưu hóa cao su.

Các sunfua có thể điều chế theo một phương pháp chung là sục khí H_2S vào dung dịch hợp chất của As, Sb và Bi (ở số oxi hóa tương ứng) trong môi trường axit.

Ví dụ :



$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S = Bi_2S_3 + 6HNO_3$$



$$2Na_3AsO_4 + 5H_2S + 6HCl = As_2S_5 + 6NaCl + 8H_2O$$

Riêng reanga As_4S_4 có thể điều chế bằng cách đun nóng mạnh As_4S_6 trong dung dịch $NaHCO_3$.

CHUƠNG VII

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VIA

Nhóm VI A gồm những nguyên tố : oxi (O), lưu huỳnh (S), selen (Se), telu (Te) và poloni (Po). Nguyên tố oxi đã được xét ở trong chương trước, các nguyên tố còn lại được xét ở trong chương này. Dưới đây là một số đặc điểm của nguyên tử của các nguyên tố nhóm VIA (bảng 26)

Bảng 26

Một số đặc điểm của nguyên tử các nguyên tố nhóm VI A

Nguyên tố	Số thứ tự nguyên tử	Cấu hình electron	Năng lượng ion hóa, I, eV						Độ điện âm
			I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	
O	8	$[He]2s^2 2p^4$	13,614	35,10	54,88	77,39	113,87	138,08	3,44
S	16	$[Ne]3s^2 3p^4$	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5	88,02	2,58
Se	34	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$	9,75	21,5	32	43	68	82	2,55
Te	52	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$	9,01	18,6	31	38	60	72	2,1
Po	84	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	8,43	19,4	27,3	–	–	–	2,0

Có cấu hình electron hóa trị ns^2np^4 gần với cấu hình electron bền của khí hiếm, các nguyên tố nhóm VIA, trừ Po và Te (một phần nào), thể hiện rõ tính chất của nguyên tố không – kim loại. Chúng dễ dàng kết hợp thêm electron của kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ và một số kim loại khác tạo nên hợp chất ion, trong đó chúng có số oxi hóa −2. Mức độ ion của những hợp chất này giảm dần theo chiều giảm của độ điện âm. Để đạt được cấu hình electron bền của khí hiếm, chúng còn có thể tạo nên hai liên kết cộng hóa trị cho những hợp chất trong đó chúng có số oxi hóa +2 (đối với nguyên tố âm điện hơn) hoặc −2 (đối với nguyên tố kém âm điện hơn). Với oxi và các nguyên tố âm điện hơn, chúng còn có thể tạo nên bốn hoặc sáu liên kết cộng hóa trị cho những hợp chất trong đó chúng có số oxi hóa +4 hoặc +6. Tuy nhiên những số oxi hóa chính của các nguyên tố nhóm VIA là −2, +4 và +6. Telu (một phần nào) và poloni có khả năng tạo nên cation.

Ngoài khả năng chung của các nguyên tử nguyên tố nhóm VIA (trừ O) có thể dùng obitan d để lai hóa với các obitan s và p tạo nên hơn bốn liên kết với các nguyên tố khác và cho những hợp chất trong đó chúng có số phối trí cao, selen và nhất là lưu huỳnh thường còn dùng những obitan d trống để tạo nên liên kết π, ví dụ như trong ion SO_4^{2-}(xem sunfat). Photpho cũng có khả năng này nhưng kém hơn lưu huỳnh.

Trong các nguyên tố nhóm VIA, nguyên tố oxi khác với lưu huỳnh nhiều hơn so với các nguyên tố còn lại khác với lưu huỳnh. Tuy nhiên vì có nhiều hợp chất quan trọng trong thực tế cho nên lưu huỳnh thường được xét tách riêng với selen, telu và poloni

Lưu huỳnh

Tính chất lí học. Lưu huỳnh tồn tại dưới một số dạng thù hình khác nhau. Hai dạng tinh thể thông thường nhất của lưu huỳnh là dạng tà phương và dạng đơn tà. (Hình 81)

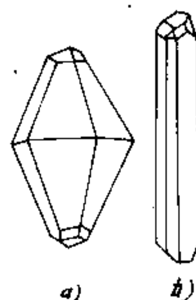
Lưu huỳnh tà phương, còn gọi là S_α có màu vàng, nóng chảy ở 112,8°*C* và có tỉ khối là 2,06. Nó bền ở nhiệt độ thường, trên 95,5°*C* chuyển sang dạng đơn tà. Thứ lưu huỳnh tồn tại tự do ở trong thiên nhiên là lưu huỳnh tà phương.

Lưu huỳnh đơn tà, còn gọi là S_β , có màu vàng nhạt, nóng chảy ở 119,2°*C* và có tỉ khối là 1,96. Nó bền ở trên 95,5°C, dưới nhiệt độ đó chuyển dần sang dạng tà phương.

Như vậy hai dạng tinh thể của lưu huỳnh có thể chuyển hóa cho nhau :

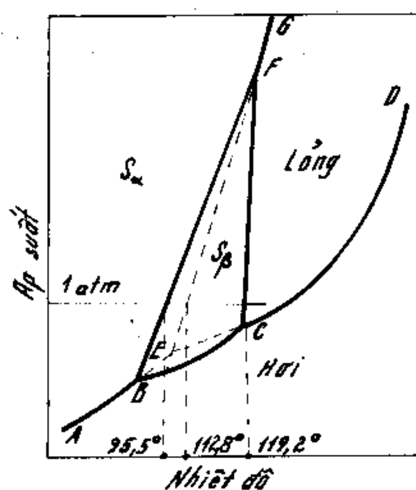
$$S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta,\ \Delta H^o = 0{,}401 kJ/mol$$

Dạng bề ngoài của tinh thể lưu huỳnh tà phương và lưu huỳnh đơn tà được trình bày trong hình 81.



Hình 81 – Tinh thể lưu huỳnh
a) Tà phương
b) Đơn tà

Đối với một chất tinh khiết có thể tồn tại ở ba pha rắn, lỏng và khí như H_2O, CO_2 chẳng hạn, ở trên giản đồ trạng thái của chất đó (xem các hình 12 và 52) có ba vùng tồn tại của ba pha, ba đường cong cân bằng giữa các pha rắn với lỏng, lỏng với khí và rắn với khí và một điểm ba là điểm cân bằng giữa cả ba pha. Nhưng đối với lưu huỳnh, ở trên giản đồ trạng thái của nó (hình 82) có bốn vùng tồn tại của S_α, S_β, lưu huỳnh lỏng và hơi lưu huỳnh, sáu đường cong cân bằng giữa hai trong các pha đó và bốn điểm ba (B, C, F, và E).



Hình 82 – Giản đồ trạng thái của lưu huỳnh.

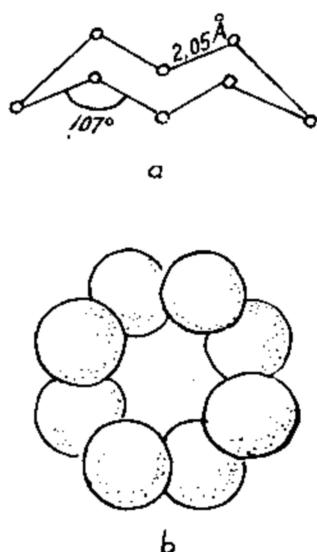
Vì entanpi của quá trình chuyển hóa giữa S_α và S_β là rất bé nên quá trình đó xảy ra chậm. Ở áp suất thường và khi đun nóng từ từ, S_α chuyển sang S_β ở nhiệt độ 95,5°*C*, nhưng khi đun nóng nhanh thì S_α chưa kịp chuyển sang S_β nên vẫn tồn tại cho đến nhiệt độ nóng chảy của nó (112,8°*C*, hình 82). Ngược lại lưu huỳnh đơn tà cũng có thể tồn tại trong một thời gian ở nhiệt độ thường. Ví dụ như khi để nguội lưu huỳnh lỏng (đã đun không quá nhiệt độ nóng chảy nhiều) ở trong một cái chén cho đến lúc bề mặt chất lỏng có váng, chọc thủng váng đó một lỗ, trút lưu huỳnh lỏng ở trong chén ra ngoài và để nguội tiếp tục, trên thành chén mọc ra những tinh thể đơn tà hình kim dài, trong suốt và gần như không có màu (hình 83). Sau vài ngày những tinh thể đó bị mờ đục dần, hình dạng bề ngoài không biến đổi nhưng kiến trúc bên



Hình 83 – Lưu huỳnh hình kim tạo thành ở trong chén

trong của tinh thể đã biến đổi ; mỗi tinh thể đơn tà biến thành nhiều tinh thể tà phương rất bé.

Lưu huỳnh tà phương và lưu huỳnh đơn tà đều không tan trong nước, rất ít tan trong rượu và ete, tan nhiều trong dầu hỏa, benzen và nhất là trong cacbon đisunfua (100g CS_2 ở 20^oC hòa tan 43g S_α). Trong các dung môi đó lưu huỳnh tà phương tan hơi nhiều hơn lưu huỳnh đơn tà. Khi kết tinh từ những dung dịch đó, lưu huỳnh xuất hiện ở dưới dạng tinh thể tà phương.



Hình 84 – Phân tử S_8 nhìn ngang (a) và nhìn từ trên xuống (b).

Phép xác định khối lượng phân tử của lưu huỳnh trong các dung môi khác nhau bằng phương pháp nghiệm lạnh cho thấy rằng lưu huỳnh tà phương và đơn tà đều gồm những phân tử có tám nguyên tử S_8. Tuy nhiên vì lí do động học, trong những phản ứng hóa học có lưu huỳnh tham gia, người ta thường dùng kí hiệu S để chỉ lưu huỳnh chứ không dùng S_8. Các nguyên tử S trong phân tử S_8 liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị tạo thành một vòng kín gấp khúc và có tám cạnh (hình 84a). Độ dài của liên kết S–S là 2,05Å và góc SSS bằng 107^o. Các nguyên tử S không cùng nằm trên một mặt phẳng, nếu nhìn phân tử vòng S_8 từ trên xuống thì thấy có bốn nguyên tử S nằm trong cùng một mặt phẳng ở phía trên và bốn nguyên tử S khác xen kẽ nằm trong cùng mặt phẳng ở phía dưới (Hình 84b). Lưu huỳnh tà phương và đơn tà khác với nhau về phương sắp xếp các phân tử S_8 ở trong tinh thể.

Khi đun đến nóng chảy, lưu huỳnh biến thành một chất lỏng trong suốt linh động và có màu vàng. Đến trên 160^oC lưu huỳnh nhanh chóng có màu nâu đỏ và nhớt dần, đến 200^oC lưu huỳnh lỏng đặc quánh lại giống như nhựa và có màu nâu đen. Tính chất bất thường này của lưu huỳnh khác với bất kì chất lỏng nào khác (khi đun nóng độ nhớt luôn luôn giảm xuống) được giải thích là những phân tử vòng S_8 khi đun nóng trên 160^oC bị đứt thành những phân tử mạch hở rồi những phân tử này nối với nhau thành những mạch dài hơn gồm đến hàng trăm, hàng ngàn nguyên tử S ; mạch dài nhất ở 200^oC có thể có đến 8.10^5 nguyên tử. Trên 200^oC, độ nhớt giảm dần đến $444,6^oC$ lưu huỳnh trở nên linh động và vẫn giữ màu nâu. Sự giảm độ nhớt ở đây được giải thích là các phân tử mạch dài đã đứt ra thành những mạch ngắn hơn. Ở nhiệt độ $444,6^oC$, lưu huỳnh sôi tạo nên hơi có màu vàng da cam. Khi làm ngưng tụ hơi lưu huỳnh và hạ thấp dần nhiệt độ, quá trình biến đổi độ nhớt, màu sắc và trạng thái sẽ xảy ra ngược lại.

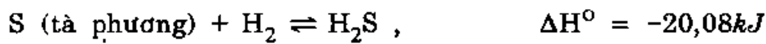
Lưu huỳnh đã đun nóng trên 160^oC hay ở nhiệt độ cao hơn nữa khi được làm lạnh đột ngột, chẳng hạn bằng cách đổ nhanh vào nước, sẽ biến thành khối dẻo màu nâu và có tính đàn hồi, có thể kéo thành sợi được. Sợi lưu huỳnh đó gồm những mạch xoắn tạo nên bởi các nguyên tử lưu huỳnh, chúng chưa kịp đứt thành mạch ngắn hơn và khép lại thành vòng kín S_8. Dạng lưu huỳnh trên đây gọi là *lưu huỳnh dẻo* hay lưu huỳnh vô định hình, nó không tan trong các dung môi hữu cơ và ở điều kiện thường chuyển dần sang dạng tà phương

Hơi lưu huỳnh gồm có những phân tử S_8, S_6, S_4 ở trạng thái cân bằng với nhau. Ở 450^oC và dưới áp suất 500*mmHg* trong hơi lưu huỳnh có khoảng 54%S_8, 37%S_6, 5%S_4

và 4%S_2 (về thể tích) ; ở gần 900°C trong hơi lưu huỳnh thực tế chỉ có những phân tử S_2. Phân tử S_2 có cấu tạo khác phân tử O_2 và phân hủy rõ rệt thành nguyên tử ở 1500°C.

Tính chất hóa học. Lưu huỳnh là nguyên tố tương đối hoạt động : ở nhiệt độ thường hơi kém hoạt động, nhưng khi đun nóng tương tác với hầu hết nguyên tố trừ các khí hiếm, nitơ, iot, vàng và platin

Khi đun nóng ở nhiệt độ 300°C lưu huỳnh tương tác với hiđro tạo thành hiđro sunfua :



$$S\ (\text{tà phương}) + H_2 \rightleftharpoons H_2S\ , \qquad \Delta H^o = -20{,}08kJ$$

Phản ứng xảy ra kém mãnh liệt hơn so với tương tác giữa oxi và hiđro

Lưu huỳnh tác dụng với kim loại tạo thành sunfua kim loại : với các kim loại kiềm và kiềm thổ, bạc, thủy ngân, phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp, còn với niken, coban, crom, ở nhiệt độ cao.

Với những nguyên tố không – kim loại hoạt động, lưu huỳnh thể hiện tính khử. Lưu huỳnh cháy được trong không khí tạo nên sunfu đioxit cho ngọn lửa màu lam nhạt :



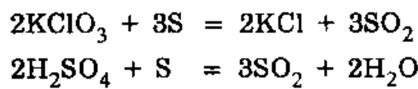
$$S + O_2 = SO_2\ , \qquad \Delta H^o = -297kJ$$

và tạo nên một tỉ lệ rất bé của sunfu trioxit (SO_3).

Lưu huỳnh tác dụng với flo ở nhiệt độ thường, với clo và brom khi đun nóng tạo nên các halogenua của lưu huỳnh. Ở 100°C, lưu huỳnh tác dụng với photpho trắng (ở 250°C với P đỏ) tạo nên một số sunfua như P_4S_6, P_4S_7 và P_4S_{10}.

Tính khử của lưu huỳnh cũng thể hiện khi tương tác với các chất oxi hóa như KNO_3, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, H_2SO_4 đặc.

Ví dụ :



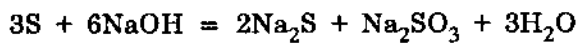
$$2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2$$

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$

Dựa vào tính khử đó, người ta dùng lưu huỳnh để chế thuốc súng đen, thuốc pháo và thuốc diêm.

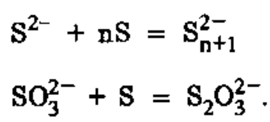
Lưu huỳnh tuy không tan trong nước nhưng có thể tan trong dung dịch kiềm hoặc trong kiềm nóng chảy.

Ví dụ :



$$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

tan trong dung dịch sunfua và dung dịch sunfit :



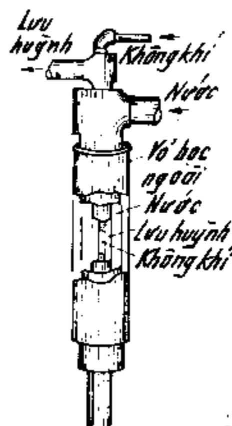
$$S^{2-} + nS = S_{n+1}^{2-}$$

$$SO_3^{2-} + S = S_2O_3^{2-}.$$

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Lưu huỳnh là nguyên tố không kim loại duy nhất đã được biết từ thời thượng cổ. Nó thuộc nguyên tố rất phổ biến, chiếm khoảng 0,03% tổng số nguyên tử của vỏ Trái Đất. Trong thiên nhiên nó có thể tồn tại ở trạng thái tự do và tập trung chủ yếu ở các vùng có núi lửa như Xixili và Nhật Bản. Liên Xô (cũ) và Mĩ là những nước có mỏ lớn của lưu huỳnh tự do. Phần lớn lưu huỳnh tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng hợp chất, phổ biến nhất là các khoáng vật sunfua như pirit (FeS_2), cancopirit ($FeCuS_2$), galen (PbS), blenđơ (ZnS) và một số

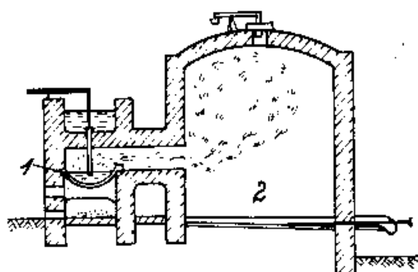
khoáng vật sunfat như thạch cao, baritin, selestin. Trong khí núi lửa và trong nước của một số suối khoáng có chứa hợp chất của lưu huỳnh. Lưu huỳnh còn có trong thành phần của protein cho nên luôn luôn có trong thực vật và động vật.

Lượng lớn lưu huỳnh được dùng để điều chế axit sunfuric và để lưu hóa cao su. Trong công nghiệp hóa học, lưu huỳnh là chất đầu dùng để điều chế cacbon disunfua và một số phẩm nhuộm. Ngoài ra lưu huỳnh còn được dùng để chế thuốc trừ sâu trong nông nghiệp.



Hình 85 – Sơ đồ của thiết bị khai thác lưu huỳnh ngầm ở dưới đất

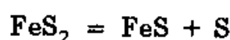
Người ta khai thác lưu huỳnh chủ yếu từ mỏ lưu huỳnh tự do. Nguyên tắc của phương pháp khai thác này là hóa lỏng lưu huỳnh ở ngầm dưới đất rồi bơm lưu huỳnh lỏng lên trên mặt đất. Muốn vậy xuyên sâu vào đất khoảng vài ba trăm mét một hệ thống ba ống đồng tâm với nhau (hình 85) ; qua ống ngoài cùng, bơm hơi nước (có áp suất) nóng đến 170°C vào mỏ để hóa lỏng ngầm lưu huỳnh ở dưới đất rồi qua ống trong cùng, bơm không khí nén vào để đẩy lưu huỳnh lỏng từ dưới đất theo ống giữa đi lên trên mặt đất. Phương pháp này thường chỉ áp dụng cho những mỏ lớn vì tiêu tốn nhiều nước và nhiên liệu nhưng chỉ cho phép lấy ra khoảng 30% lượng lưu huỳnh có trong mỏ.



Hình 86 – Lò chưng cất lưu huỳnh
1. Lò
2. Buồng ngưng tụ

Lưu huỳnh khai thác được còn chứa các tạp chất cho nên phải tinh chế bằng cách chưng cất ở trong một lò đặc biệt (hình 86). Khi được làm nguội ở nhiệt độ thấp hơn so với nhiệt độ nóng chảy của lưu huỳnh, hơi lưu huỳnh sẽ ngưng tụ thành bột nhỏ bám ở trên thành buồng, bột lưu huỳnh này được gọi là *lưu huỳnh hoa*. Nếu được làm nguội ở một nhiệt độ cao hơn, lưu huỳnh sẽ hóa lỏng và chảy vào khuôn cho *lưu huỳnh thỏi* (loại này thường bán trên thị trường). Thỏi lưu huỳnh này thực tế gồm những tinh thể tà phương rất bé.

Ngoài phương pháp trên, lưu huỳnh có thể điều chế bằng cách nhiệt phân pirit FeS_2 ở nhiệt độ trên 600°C trong lò hầm :

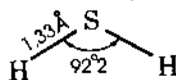


$$FeS_2 = FeS + S$$

Đihiđro sunfua (H_2S)

Lưu huỳnh tạo nên với hiđro một số hợp chất có công thức chung là H_2S_n ($n = 1 \rightarrow 6$) gọi là *sunfan*, trong đó hợp chất đơn giản hơn hết là đihiđro sunfua (H_2S).

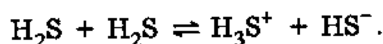
Phân tử H_2S có cấu tạo tương tự như phân tử H_2O với góc HSH bằng 92,2° và độ dài liên kết S – H là 1,33Å nên có cực ($\mu = 1{,}02D$):



Tuy nhiên về nhiều tính chất, H_2S rất khác với H_2O.

Lưu huỳnh có độ điện âm bé hơn oxi nên khả năng tạo thành liên kết hiđro giữa các phân tử H_2S là yếu hơn nhiều so với giữa các phân tử H_2O. Bởi vậy ở điều kiện

thường, hiđro sunfua là một khí (nđnc. là − 85,6°C và nđs. là −60,75°C). Nó không có màu, có mùi trứng thối và rất độc. Chỉ 0,1% khí H_2S ở trong không khí đã gây nhiễm độc nặng. Khi thở phải khí H_2S có nồng độ cao hơn, có thể bị ngất hoặc chết vì tắt thở. Ở trạng thái lỏng, nó cũng tự phân li giống như nước nhưng với mức độ kém hơn nhiều :



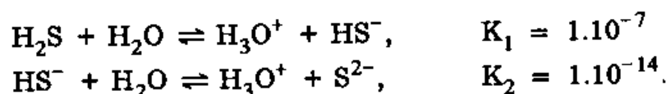
$$H_2S + H_2S \rightleftharpoons H_3S^+ + HS^-.$$

Tích số ion của đihiđro sunfua lỏng là :

$$C_{H_3S^+} \cdot C_{HS^-} = 3.10^{-33}$$

Có hằng số điện môi bé (ε = 9), đihiđro sunfua lỏng là một dung môi giống nhiều với các dung môi hữu cơ hơn là giống với nước. Cộng thêm với cực tính không lớn, khí H_2S ít tan trong nước (1*l* nước ở 20°C hòa tan 2,67*l* khí H_2S) nhưng tan nhiều hơn trong dung môi hữu cơ (1*l* rượu etylic ở 20°C hòa tan gần 10*l* khí H_2S).

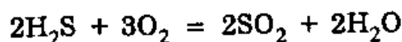
Trong dung dịch nước, đihiđro sunfua là một axit hai nấc và rất yếu, hơi yếu hơn axit cacbonic :



$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-, \qquad K_1 = 1.10^{-7}$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}, \qquad K_2 = 1.10^{-14}.$$

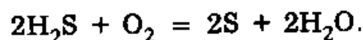
Nó tạo nên hai loại muối : muối *hidrosunfua* chứa ion HS^- và muối *sunfua* chứa anion S^{2-}

So với H_2O, phân tử H_2S kém bền nhiệt hơn, bắt đầu phân hủy ở 400°C và phân hủy hoàn toàn ở 1700°C. Bởi vậy tính chất hóa học đặc trưng của đihiđro sunfua là khử rất mạnh. Nó có thể cháy trong không khí cho ngọn lửa màu lam nhạt, khi cho dư oxi nó biến thành sunfu đioxit :



$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$$

và khi thiếu oxi, nó giải phóng lưu huỳnh tự do :



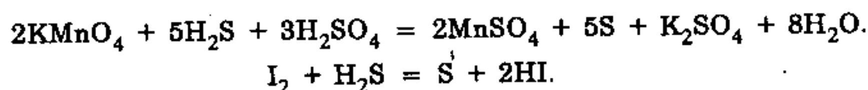
$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O.$$

Lợi dụng phản ứng này người ta thu hồi S từ khí H_2S có ở trong các khí thải của nhà máy. Trộn những khí thải với một lượng không khí cần thiết rồi cho đi qua chất xúc tác (boxit) sẽ lấy được lưu huỳnh tự do.

Dung dịch nước của H_2S khi để trong không khí cũng bị oxi không khí oxi hóa, giải phóng lưu huỳnh, cho nên bị đục dần.

Với halogen, kali pemanganat, kali đicromat, đihiđro sunfua tương tác dễ dàng ở nhiệt độ thường giải phóng lưu huỳnh tự do.

Ví dụ :



$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S + K_2SO_4 + 8H_2O.$$
$$I_2 + H_2S = S + 2HI.$$

Phản ứng sau được dùng để định lượng khí H_2S ở trong hỗn hợp với các khí khác.

Một số vi khuẩn và rong oxi hóa được H_2S thành S và tích lũy S lại ở trong tế bào của chúng (đến 25% khối lượng). Nhiệt của quá trình oxi hóa này chính là nguồn năng lượng sống của những sinh vật đó. Một số vi khuẩn khác lại có thể biến sunfat thành H_2S. Ở trong thiên nhiên khí H_2S thường có ở trong nước một số suối khoáng và trong khí thiên nhiên. Nó sinh ra khi những hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh của sinh vật bị thối rữa.

Trong công nghiệp đihidro sunfua là sản phẩm phụ của quá trình tinh chế dầu mỏ và khí thiên nhiên. Trong phòng thí nghiệm nó là một hóa chất thông dụng và thường được điều chế bằng tương tác của axit loãng với sắt sunfua.

Ví dụ :

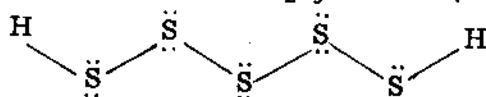


$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

Quá trình đó thực hiện ở trong bình Kíp.

Một phương pháp thuận tiện hơn để điều chế khí H_2S là đun nóng trên 700^oC một hỗn hợp gồm có lưu huỳnh bột, parafin và amiăng bột (lấy theo tỉ lệ về khối lượng là 3 : 5 : 2). Khi để nguội phản ứng ngừng lại, khi đun nóng phản ứng lại tiếp diễn.

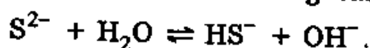
Khi đổ dung dịch natri polisunfua (chắc chắn chứa Na_2S_5) vào dung dịch HCl đậm đặc ở nhiệt độ -10^oC sẽ được một chất lỏng giống như dầu có màu vàng và mùi khó chịu là hỗn hợp của các hiđro polisunfua (hay còn gọi là sunfan). Từ chất lỏng đó có thể tách ra được *đihidro đisunfua* H_2S_2, (nđnc. -88^oC, nđs. 75^oC) có cấu tạo tương tự H_2O_2, *đihidro trisunfua* H_2S_3 (nđnc. -52^oC) phân hủy ở 90^oC và *đihidro pentasunfua* H_2S_5 (nđnc. -50^oC) còn kém bền hơn nữa. Các *hidro polisunfua* đó dễ phân hủy thành H_2S và S, nhất là khi đun nóng. Trong phân tử của chúng, có mạch chữ chi – S – S – , ví dụ như phân tử H_2S_5 có cấu tạo :



Sunfua kim loại

Sunfua kim loại là sản phẩm hóa hợp giữa lưu huỳnh với kim loại. Lưu huỳnh có độ điện âm bé hơn oxi cho nên ở trong sunfua kim loại, liên kết giữa S và kim loại có tính chất cộng hóa trị nhiều hơn so với liên kết giữa O và kim loại ở trong oxit.

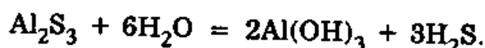
Các kim loại kiềm và kiềm thổ tạo nên *sunfua ion*. Sunfua kim loại kiềm có mạng lưới tinh thể kiểu florit ngược, còn sunfua kim loại kiềm thổ, kiểu muối ăn. Tất cả chúng đều tan ở trong nước, trừ BeS (mạng lưới kiểu blenđơ ZnS) không tan. Trong dung dịch chúng bị thủy phân mạnh cho môi trường bazơ :



$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-.$$

Như vậy những sunfua này tương ứng với những oxit bazơ.

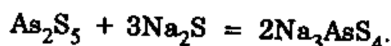
Nhôm sunfua (Al_2S_3) cũng được coi như là sunfua ion, nó bị thủy phân hoàn toàn tạo thành nhôm hiđroxit và đihiđro sunfua :



$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Sunfua của các kim loại khác, ngoài kim loại kiềm, kiềm thổ và vài kim loại khác, có kiến trúc của phân tử cộng hóa trị khổng lồ. Chúng có thể có kiến trúc mạch thẳng như Pb_2S_3, Bi_2S_3, kiến trúc lớp như TiS_2, SnS_2, MoS_2, PtS_2, ZnS, HgS, PtS. Hầu hết đều ít tan trong nước. Nhiều sunfua có tính chất của hợp kim hoặc của chất bán dẫn, ví dụ như FeS, CoS, NiS. Một số sunfua là chất có thành phần biến đổi. Ví dụ điển hình là FeS, nó có thành phần biến đổi từ $FeS_{1,01}$ đến $FeS_{1,14}$. Một số sunfua tương tác với sunfua kim loại kiềm và amoni tạo thành muối tio tan được.

Ví dụ :



$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4.$$

Dựa vào độ tan khác nhau, người ta chia các sunfua kim loại ra làm ba loại :

Sunfua tan trong nước như Na_2S, K_2S, BaS, Al_2S_3, Cr_2S_3 ...

Sunfua không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch axit loãng như MnS, FeS, CoS, NiS, ZnS...

Sunfua không tan trong nước và trong dung dịch axit loãng như CuS, Ag_2S, CdS, HgS, SnS, SnS_2, PbS, As_2S_3, As_2S_5....

Hóa học phân tích định tính dựa vào sự khác nhau về độ tan đó để phân chia các ion kim loại bằng H_2S. Chẳng hạn có một dung dịch chứa các ion Na^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+} và Fe^{2+}. Khi cho khí H_2S đi qua dung dịch đó, các ion Na^+ và Ca^{2+} ở lại trong dung dịch, các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} lắng xuống dưới dạng kết tủa sunfua, còn các ion Fe^{2+} và Mn^{2+} chỉ được kết tủa một phần vì phản ứng giữa các muối của những kim loại này với H_2S là phản ứng thuận nghịch.

Ví dụ :



$$FeSO_4 + H_2S \rightleftharpoons FeS + H_2SO_4.$$

Nếu trong dung dịch ban đầu đã được cho thêm một ít axit thì cân bằng của phản ứng thuận nghịch đó chuyển sang bên trái, nghĩa là các ion Fe^{2+} và Mn^{2+} cũng ở lại trong dung dịch. Muốn cân bằng đó chuyển dịch sang bên phải, nghĩa là MnS và FeS lắng xuống, thì trong dung dịch ban đầu phải cho thêm chất bazơ (ví dụ thêm dung dịch NH_3). Bởi vậy nếu không dùng khí H_2S mà dùng dung dịch Na_2S để cho vào dung dịch ban đầu, kết tủa FeS và MnS sẽ lắng xuống ví dụ theo phản ứng :



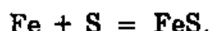
$$MnSO_4 + Na_2S = MnS + Na_2SO_4.$$

Sunfua kim loại kiềm và kiềm thổ đều không có màu. Nhiều sunfua khác có các màu đặc trưng : PbS, CuS, CoS và NiS có màu đen ; CdS, màu vàng ; HgS, màu đỏ ; MnS, màu hồng. Đôi khi người ta cũng dựa vào màu của sunfua để nhận ra cation kim loại ở trong dung dịch.

Các sunfua kim loại có thể điều chế theo một số phương pháp :

– Cho kim loại tác dụng trực tiếp với lưu huỳnh.

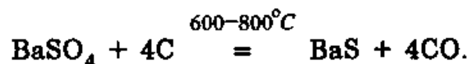
Ví dụ :



$$Fe + S = FeS.$$

– Sunfua kim loại kiềm và kiềm thổ có thể điều chế bằng cách dùng than khử sunfat ở nhiệt độ cao.

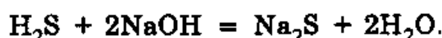
Ví dụ :



$$BaSO_4 + 4C \overset{600-800^{\circ}C}{=} BaS + 4CO.$$

– Các sunfua kim loại dễ tan còn có thể điều chế bằng cách cho khí H_2S tác dụng với dung dịch kiềm.

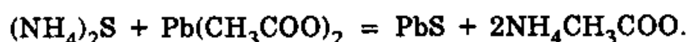
Ví dụ :



$$H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O.$$

– Các sunfua ít tan của các kim loại nặng được điều chế bằng cách cho dung dịch amoni sunfua tác dụng với dung dịch muối của kim loại.

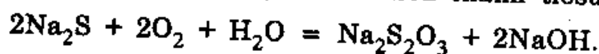
Ví dụ :



$$(NH_4)_2S + Pb(CH_3COO)_2 = PbS + 2NH_4CH_3COO.$$

Natri sunfua (Na_2S). Natri sunfua là chất ở dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở 1180°*C* và bắt đầu bay hơi rõ rệt ở 1300°*C*. Nó dễ tan trong nước, 1*l* nước ở 20°*C* hòa tan khoảng 180g Na_2S. Trong nước nó bị thủy phân mạnh cho môi trường kiềm (độ thủy phân trong dung dịch 1N bằng 90%). Khi kết tinh từ dung dịch, nó tách ra dưới dạng hiđrat $Na_2S.9H_2O$. Đây là những tinh thể không màu, hút ẩm và dễ tan trong nước. Khi đun nóng ở nhiệt độ 200–300°*C* trong khí quyển hiđro, nó mất nước biến thành natri sunfua khan.

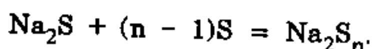
Để trong không khí, natri sunfua bị oxi oxi hóa thành tiosunfat :



$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH.$$

Nó cũng bị nhiều chất oxi hóa khác oxi hóa nữa.

Ở trạng thái nóng chảy hoặc dung dịch, natri sunfua hòa tan lưu huỳnh tạo thành hỗn hợp natri polisunfua Na_2S_n (n = 1 đến 7)

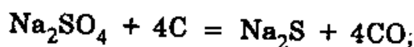


$$Na_2S + (n - 1)S = Na_2S_n.$$

Các natri polisunfua có màu từ vàng đến da cam tùy theo giá trị tăng dần của n. Chúng cũng dễ tan trong nước và khi kết tinh từ dung dịch chúng tách ra dưới dạng tinh thể hiđrat : $Na_2S_2.5H_2O$, $Na_2S_3.8H_2O$ và $Na_2S_n.xH_2O$.

Natri sunfua được dùng làm chất khử khi điều chế các phẩm nhuộm. Trong công nghiệp thuộc da, natri sunfua được dùng để làm cho da động vật rụng hết lông.

Trong công nghiệp, natri sunfua được điều chế bằng cách dùng than khử natri sunfat ở 1000°*C* :



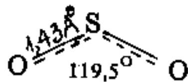
$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO;$$

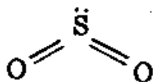
hoặc có thể dùng khí CO hay khí H_2 để khử natri sunfat.

Sunfu đioxit (SO_2)

Lưu huỳnh tạo nên một số oxit có công thức là S_2O, SO, S_2O_3, SO_2, SO_3, SO_4, S_2O_7 nhưng quan trọng đối với thực tế là SO_2 và SO_3.

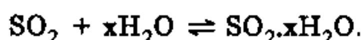
Phân tử SO_2 có cấu tạo gấp khúc giống như các phân tử O_3, NO_2. Góc OSO bằng 119,5° và độ dài của liên kết S – O bằng 1,43Å. Trong phân tử SO_2 nguyên tử S ở trạng thái lai hóa sp^2, hai obitan lai hóa được dùng để tạo liên kết với hai nguyên tử O, còn lại một obitan lai hóa có cặp electron tự do. Một obitan p không lai hóa của S với electron độc thân tạo ra liên kết π với obitan p của một trong hai nguyên tử O cũng có electron độc thân. Đây là một liên kết π không định chỗ. Sự rút ngắn mạnh độ dài của liên kết S–O cho thấy ngoài liên kết π kiểu p – p như trên còn có một phần của liên kết π – cho kiểu p → d tạo nên bởi obitan p có cặp electron tự do của O và obitan d trống của S và phân tử SO_2 có cấu tạo :



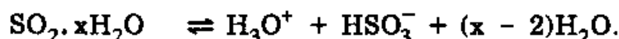


Ở điều kiện thường, sunfu đioxit là khí không màu, có mùi rất khó chịu, dễ hóa lỏng (nđs. là –10°*C*) và dễ hóa rắn (nđnc. là –75°*C*). Sunfu đioxit lỏng là dung môi tốt đối với nhiều chất hữu cơ và vô cơ, nhưng có hằng số điện môi bé (ε = 13) nên nhiều chất điện li tan ở trong đó phân li kém hơn so với ở trong nước. Là hợp chất có cực mạnh (μ = 1,59*D*), sunfu đioxit tan nhiều trong nước, 1*l* nước ở 20°*C* hòa tan khoảng 40*l* khí SO_2.

Dung dịch SO_2 ở trong nước có tính axit yếu. Một thời gian dài trước đây người ta coi rằng đó là dung dịch của axit sunfurơ (H_2SO_3). Nhưng nghiên cứu bằng những phương pháp vật lí hiện đại, nhận thấy rằng trong dung dịch đó không có hoặc có rất ít phân tử H_2SO_3. Phần lớn khí SO_2 đã tan vào dung dịch ở dạng được hiđrat hóa $SO_2.xH_2O$, khi làm lạnh dung dịch có thể tách ra hiđrat $SO_2.7H_2O$, trong đó cũng không có phân tử H_2SO_3. Như vậy trong dung dịch của SO_2 ở trong nước có các cân bằng chủ yếu sau đây :



$$SO_2 + xH_2O \rightleftharpoons SO_2.xH_2O.$$



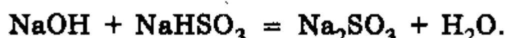
$$SO_2.xH_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^- + (x-2)H_2O.$$

Tuy rằng axit sunfurơ không tồn tại nhưng người ta biết rất rõ hai loại muối ứng với axit hai nấc đó là : muối *hiđrosunfit* chứa anion HSO_3^- và muối *sunfit* chứa anion SO_3^{2-}. Muối hiđrosunfit được tạo nên khi dung dịch kiềm hoặc cacbonat kim loại kiềm tác dụng với dung dịch SO_2 lấy dư và muối sunfit được tạo nên khi cho muối hiđrosunfit tác dụng với dung dịch kiềm hoặc cacbonat kim loại kiềm.

Ví dụ :



$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3.$$



$$NaOH + NaHSO_3 = Na_2SO_3 + H_2O.$$

Các hiđro sunfit và sunfit của cation không có màu đều không có màu. Chỉ sunfit kim loại kiềm và hiđrosunfit kim loại kiềm và kiềm thổ mới tan trong nước. Khi tan, muối sunfit bị thủy phân cho môi trường kiềm, còn muối hiđrosunfit cho môi trường axit. Muối sunfit bền hơn muối hiđrosunfit. Sunfit kim loại kiềm phân hủy ở nhiệt độ khoảng $600°C$ tạo thành sunfat và sunfua.

Ví dụ :



$$4K_2SO_3 = 3K_2SO_4 + K_2S.$$

Muối hiđrosunfit kim loại kiềm mất nước dần ở nhiệt độ thường và mất nước nhanh khi đun nóng tạo thành muối *disunfit* (hay còn gọi là *pirosunfit* hoặc gọi không đúng là metabisunfit).

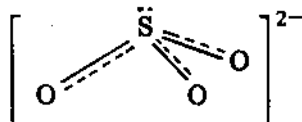
Ví dụ :



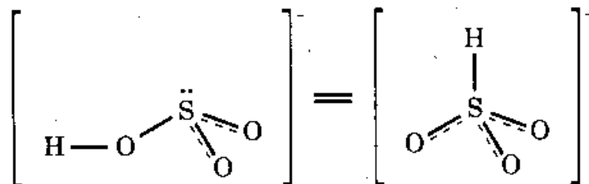
$$2KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O.$$

(kali disunfit)

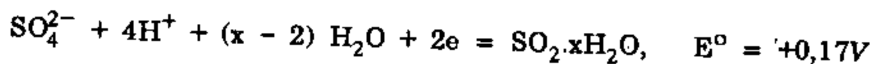
Ion sunfit SO_3^{2-} có cấu tạo hình chóp tam giác với nguyên tử S ở đỉnh có cặp electron tự do ở trên một obitan lai hóa :



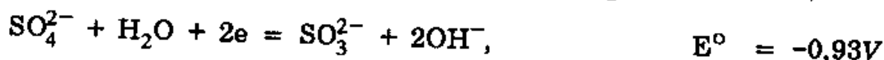
Chính vì vậy nên ion SO_3^{2-} dễ cho cặp electron đó để biến thành ion tứ diện HSO_3^- hay ion SO_4^{2-}. Ion HSO_3^- tồn tại dưới hai dạng đồng phân :



Sunfu đioxit cũng như muối hiđrosunfit và sunfit có tính khử mạnh nên thường dùng làm chất khử :



$$SO_4^{2-} + 4H^+ + (x - 2)\ H_2O + 2e = SO_2.xH_2O, \quad E^o = +0,17V$$

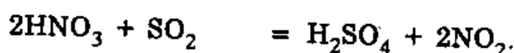


$$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-, \quad E^o = -0,93V$$

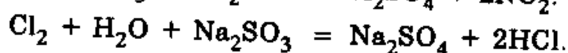
Người ta giải thích khả năng khử thể hiện mạnh ở trong môi trường kiềm là do trong dung dịch nước có dạng đồng phân chứa liên kết S–H.

Các chất oxi hóa như HNO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, halogen, v.v... oxi hóa SO_2 hiđrosunfit và sunfit đến axit sunfuric hay sunfat.

Ví dụ :



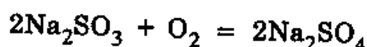
$$2HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + 2NO_2.$$



$$Cl_2 + H_2O + Na_2SO_3 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Khi để trong không khí muối sunfit và hiđrosunfit biến dần thành sunfat.

Ví dụ :

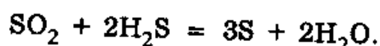


$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

Khi phóng điện qua hỗn hợp khí SO_2 và O_2 dư dưới áp suất 0,5*mmHg* và làm lạnh bằng không khí lỏng thì được một chất rắn màu trắng có thành phần là SO_4. Nó nóng chảy ở +3°*C* giải phóng oxi để lại một chất lỏng màu da cam có thành phần là S_2O_7.

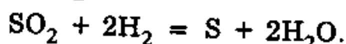
Tuy nhiên với chất khử mạnh hơn, sunfu đioxit thể hiện tính oxi hóa.

Ví dụ :

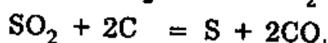


$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O.$$

Hiđro và than khử SO_2 ở nhiệt độ 500°*C* và 800°*C* tương ứng :



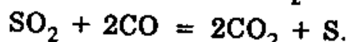
$$SO_2 + 2H_2 = S + 2H_2O.$$



$$SO_2 + 2C = S + 2CO.$$

Những phản ứng này được dùng trong công nghiệp để điều chế lưu huỳnh từ khí SO_2.

Khi có chất xúc tác (boxit) CO có thể khử SO_2 đến lưu huỳnh ở 500°*C* :



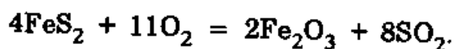
$$SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S.$$

Phản ứng này đôi khi được dùng để thu hồi lại lưu huỳnh ở trong khí thải của một số nhà máy luyện kim.

Sunfu đioxit được dùng chủ yếu để điều chế axit sunfuric và canxi hiđrosunfit, dùng trong việc sản xuất xenlulozơ, để tẩy trắng sợi và đường, làm thuốc trừ sâu và thuốc sát trùng.

Trong công nghiệp, khí SO_2 có thể điều chế bằng cách đốt cháy lưu huỳnh trong oxi hay trong không khí hoặc đốt các khoáng vật sunfua như pirit, galen và blenđơ.

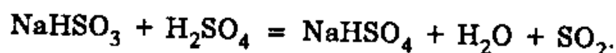
Ví dụ :



$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Trong phòng thí nghiệm, khí SO_2 được điều chế bằng cách nhỏ dần axit sunfuric đậm đặc vào muối sunfit hoặc hiđrosunfit

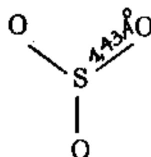
Ví dụ :



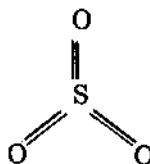
$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O + SO_2.$$

Sunfu trioxit (SO_3)

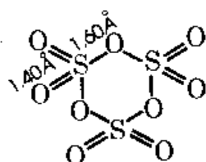
Phân tử SO_3 có cấu tạo hình tam giác đều :



góc OSO bằng 120°, độ dài của liên kết S – O là 1,43Å và momen lưỡng cực bằng không. Trong phân tử SO_3, nguyên tử S ở trạng thái lai hóa sp^2, ba obitan lai hóa tham gia tạo thành liên kết σ với obitan p của ba nguyên tử O ; một obitan p còn lại không lai hóa của S có electron độc thân tham gia tạo thành liên kết π với obitan p có electron độc thân của một trong ba nguyên tử O ; liên kết π này không định chỗ. Cũng như trường hợp phân tử SO_2, sự rút ngắn mạnh độ dài của liên kết S—O trong SO_3 cho thấy ngoài liên kết π kiểu p – p còn có thêm liên kết π cho kiểu p → d và phân tử có cấu tạo :

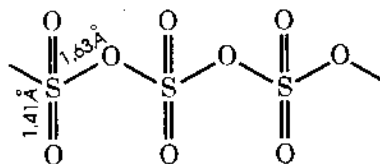


Phân tử SO_3 tồn tại ở trạng thái hơi. Khi làm lạnh hơi SO_3 ngưng tụ thành chất lỏng dễ bay hơi (nđs. là 44,8°C) gồm chủ yếu những phân tử trime mạch vòng $(SO_3)_3$:



$(SO_3)_3$

Được làm lạnh đến 16,8°C, chất lỏng đó biến thành khối rắn trong suốt giống như nước đá gọi là dạng $SO_{3-\gamma}$. Dạng γ chỉ gồm những phân tử trime mạch vòng $(SO_3)_3$. Khi để lâu ở nhiệt độ dưới 16,8°C, $SO_{3-\gamma}$ biến thành $SO_{3-\beta}$ có cấu tạo sợi giống như amiăng (nđnc. là 32,5°C). Trong $SO_{3-\beta}$ thường có lẫn cả $SO_{3-\alpha}$ cũng có cấu tạo sợi. Cả hai dạng α và β đều gồm những phân tử polime mạch thẳng $(SO_3)_\infty$ có độ dài khác nhau do các nhóm tứ diện SO_4 liên kết với nhau qua nguyên tử O chung :



$(SO_3)_\infty$

Hiện tượng dễ trùng hợp của các phân tử SO_3 thành mạch vòng hay mạch thẳng được giải thích là lưu huỳnh dễ chuyển từ trạng thái lai hóa sp^2 sang trạng thái lai hóa sp^3 đặc trưng hơn của nó. Cũng chính vì lí do này, phân tử SO_3 có khả năng kết hợp với phân tử của nhiều chất như H_2O, HF, HCl, NH_3.

Với nước, tương tác xảy ra mãnh liệt tạo thành axit sunfuric :



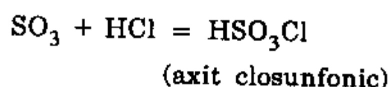
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 , \qquad \Delta H^o = -89,12 kJ$$

do đó SO_3 là *anhidrit sunfuric*. Phản ứng này phát ra nhiều nhiệt nên khi cho một ít sunfu trioxit vào nước thì có tiếng kêu xèo xèo giống như khi nhúng thanh sắt nung đỏ vào nước. Khi làm ngược lại, cho từng giọt nước vào sunfu trioxit thì xảy ra hiện tượng nổ. Hơi SO_3 kết hợp mạnh với hơi nước ở trong khí quyển tạo thành những hạt sa mù axit sunfuric rất bé nhỏ, bởi vậy sunfu trioxit bốc khói mạnh trong không khí

ẩm. Do có ái lực lớn với nước, sunfu trioxit có thể lấy nước của nhiều chất hữu cơ như xenlulozơ, đường và biến chúng thành than.

Sunfu trioxit kết hợp với HF, HCl tạo thành axit halogensunfonic.

Ví dụ :



$$SO_3 + HCl = HSO_3Cl$$

(axit closunfonic)

Sunfu trioxit là chất oxi hóa mạnh, nó tương tác với halogenua (nhất là iođua) của các kim loại và không-kim loại giải phóng halogen.

Sunfu trioxit là sản phẩm trung gian dùng để điều chế axit sunfuric.

Trong công nghiệp, nó được điều chế bằng cách oxi hóa SO_2 bằng oxi không khí khi có mặt chất xúc tác (xem mục axit sunfuric) :

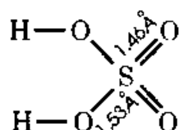


$$SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \qquad \Delta H = -96{,}23 kJ/mol$$

Trong phòng thí nghiệm, một lượng nhỏ SO_3 có thể điều chế bằng cách chưng cất axit sunfuric bốc khói (oleum) trong dụng cụ hoàn toàn bằng thủy tinh.

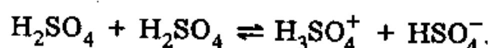
Axit sunfuric (H_2SO_4).

Phân tử H_2SO_4 có cấu tạo hình tứ diện lệch với nguyên tử S ở tâm, độ dài của liên kết S–OH là 1,53Å của liên kết S–O là 1,46Å :



Axit sunfuric là một chất lỏng nặng, sánh như dầu, không có màu và mùi, hóa rắn ở 10,4°*C* sôi có phân hủy ở 296°C. Khi đun sôi axit tinh khiết, mới đầu axit cho hơi có giàu khí SO_3 đến khi dung dịch có nồng độ 98,2% thì sôi ở 338°*C*, đó là *hỗn hợp đồng sôi* của axit sunfuric và nước. Loại axit đặc thường có trên thị trường có nồng độ 95% và tỉ khối 1,84.

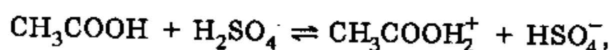
Axit sunfuric tinh khiết là dung môi ion hóa ($\varepsilon = 100$ ở 25°*C*). Bản thân axit cũng tự ion hóa theo sơ đồ :



$$H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-.$$

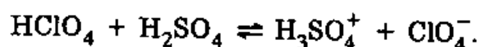
Ở trong axit sunfuric, nhiều axit thông thường sẽ là bazơ.

Ví dụ :



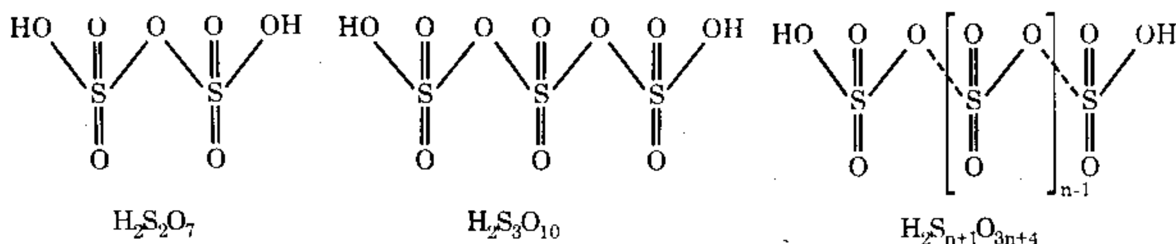
$$CH_3COOH + H_2SO_4 \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + HSO_4^-,$$

nhưng axit rất mạnh, như axit pecloric $HClO_4$ thì vẫn là axit :



$$HClO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + ClO_4^-.$$

Axit sunfuric tinh khiết có thể hòa tan khí SO_3 theo bất cứ tỉ lệ nào do tạo thành một loạt các *axit polisunfuric* : $H_2S_2O_7$, $H_2S_3O_{10}$, $H_2S_4O_{13}$, $H_2S_{n+1}O_{3n+4}$. Sau đây là công thức cấu tạo của chúng :

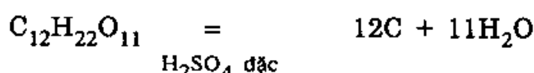


Hỗn hợp của các axit đó, được gọi là *oleum* (oleum tiếng Latinh nghĩa là dầu), là một chất lỏng rất nhớt và không có màu. Ở điều kiện thường, oleum giải phóng khí SO_3 nên bốc khói mạnh trong không khí. Bởi vậy nó còn được gọi là *axit sunfuric bốc khói*. Khi đun nóng, khí SO_3 đã tan sẽ bay ra và nhiệt độ sôi của axit tăng lên liên tục (60°*C* ở oleum 63% SO_3, 125°*C* ở oleum 25% SO_3) cho đến khi đạt đến nồng độ 98,2% axit sunfuric thì nhiệt độ sôi không biến đổi nữa.

Axit sunfuric tan vô hạn ở trong nước và quá trình tan đó phát nhiệt nhiều, cứ một mol axit tinh khiết đổ vào một lượng lớn nước phát ra 81,59*kJ*, nghĩa là gần bằng lượng nhiệt phát ra của phản ứng giữa SO_3 và H_2O. Bởi vậy cho nên khi cần pha loãng axit sunfuric đặc, luôn luôn phải đổ dần dần axit vào nước, vừa đổ vừa khuấy chứ tuyệt đối không được đổ nước vào axit vì làm như thế nước sôi lên đột ngột sẽ làm bắn tung tóe axit và có thể gây nổ. Lượng nhiệt phát ra nhiều khi axit sunfuric tan vào nước là kết quả của quá trình hiđrat hóa mạnh của phân tử H_2SO_4. Khi làm lạnh dung dịch axit sunfuric loãng, từ dung dịch sẽ tách ra những tinh thể hiđrat $H_2SO_4.H_2O$ (nđnc. là 8,5°*C*), $H_2SO_4.2H_2O$ (nđnc. là −38°*C*), $H_2SO_4.4H_2O$ (nđnc. là −27°*C*).

Axit sunfuric đặc hấp thụ mạnh hơi nước nên thường được dùng để làm khô những khí không tương tác với nó. Nó còn có thể lấy nước của nhiều hợp chất hữu cơ như xenlulozơ, đường và biến chúng thành cacbon.

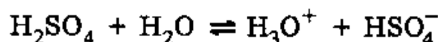
Ví dụ :



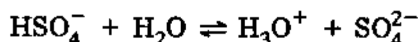
$$C_{12}H_{22}O_{11} \underset{H_2SO_4\ \text{đặc}}{=} 12C + 11H_2O$$

Chính vì lí do như trên, axit sunfuric đặc làm bỏng da.

Axit sunfuric là một axit mạnh và hai nấc :



$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$



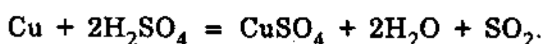
$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

Trong dung dịch loãng, quá trình phân li nấc thứ nhất thực tế xảy ra hoàn toàn và hằng số phân li nấc thứ hai bằng $\backsim 10^{-2}$.

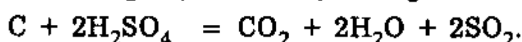
Là axit mạnh và khó bay hơi, axit sunfuric đặc được dùng vào việc điều chế những axit khác dễ bay hơi hơn.

Axit sunfuric tuy không phải là chất oxi hóa mạnh lắm nhưng dung dịch đậm đặc có tính oxi hóa, nhất là khi đun nóng. Nó oxi hóa HI thành I_2, H_2S thành S và một phần HBr thành Br_2, hòa tan những kim loại kém hoạt động như Cu, Hg và một số nguyên tố không - kim loại như C, S.

Ví dụ :



$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2.$$



$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2H_2O + 2SO_2.$$

Dung dịch loãng hoàn toàn không có khả năng oxi hóa như vậy mà giống với những axit bình thường khác, nó hòa tan các kim loại hoạt động nhờ khả năng oxi hóa của ion H_3O^+ thành hiđro bay lên.

Ví dụ :



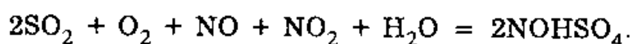
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Nhưng axit sunfuric đặc (trên 75%) thực tế không tác dụng với sắt nên người ta dùng những thùng bằng sắt để đựng axit sunfuric đặc.

Trong các axit, axit sunfuric được sử dụng nhiều nhất và cũng rẻ tiền nhất. Nó được dùng rộng rãi để sản xuất phân bón (supephotphat) và muối sunfat (natri, amoni, đồng và nhôm), tinh chế dầu mỏ, dùng trong các ngành tổng hợp hữu cơ khác nhau (chất nổ, phẩm nhuộm, dược phẩm) và làm chất điện li trong ắcquy chì. Axit sunfuric là hóa chất rất thông dụng trong phòng thí nghiệm hóa học.

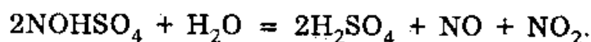
Ở trong công nghiệp, axit sunfuric được sản xuất theo hai phương pháp : phương pháp buồng chì (ra đời năm 1758) và phương pháp tiếp xúc (ra đời năm 1831).

Trong *phương pháp buồng chì*, khí SO_2 được oxi hóa bằng oxi không khí với chất xúc tác là hỗn hợp các khí NO và NO_2. Quá trình phản ứng không cho trực tiếp SO_3 hay H_2SO_4 mà cho sản phẩm trung gian là nitrozoni hiđrosunfat :



$$2SO_2 + O_2 + NO + NO_2 + H_2O = 2NOHSO_4.$$

Dùng nước hòa tan sản phẩm này ở trong buồng làm bằng chì sẽ được axit sunfuric và hỗn hợp các khí NO và NO_2 :



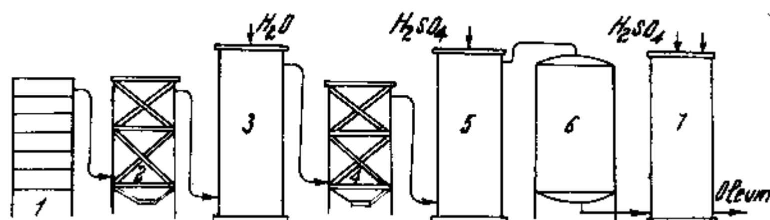
$$2NOHSO_4 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2.$$

Phương pháp buồng chì cho phép điều chế axit sunfuric có nồng độ 60 – 70%. Về sau người ta thay buồng chì bằng tháp hấp thụ, được xây bằng gạch chịu axit, nên phương pháp đó được gọi là *phương pháp tháp*. Phương pháp tháp cho phép điều chế axit sunfuric có nồng độ 75 – 80%.

Trong *phương pháp tiếp xúc*, người ta dùng oxi không khí oxi hóa SO_2 thành SO_3. Như đã biết, đây là một phản ứng thuận nghịch và phát nhiệt. Theo nguyên lí Lơ Satơliê, cân bằng càng chuyển dịch về phía tạo thành SO_3 ở nhiệt độ càng thấp. Nhưng nhiệt độ không thể hạ thấp quá một giới hạn được vì ở nhiệt độ thấp, tốc độ của phản ứng sẽ quá bé. Bởi vậy cần phải dùng chất xúc tác và phương pháp này được gọi là phương pháp tiếp xúc : phản ứng xảy ra nhờ sự tiếp xúc giữa các chất khí với các chất xúc tác rắn. Chất xúc tác như đã biết không làm chuyển dịch cân bằng nhưng làm cho cân bằng chóng được thiết lập. Lúc đầu người ta dùng chất xúc tác là muội platin gắn lên trên chất mang là amiăng hay sứ để tăng diện tích của bề mặt. Phản ứng được thực hiện ở 425^oC và hiệu suất chuyển hóa SO_2 thành SO_3 là 98%. Ngày nay người ta dùng vanađi pentaoxit V_2O_5 làm chất xúc tác và thực hiện phản ứng ở 500^oC. Chất xúc tác này có hoạt tính gần bằng platin nhưng giá rẻ hơn nhiều. Trong những điều kiện như trên, phản ứng chuyển hóa SO_2 thành SO_3 xảy ra hầu như hoàn toàn cho nên không cần phải dùng đến áp suất.

Vì nước dễ tạo nên với khí SO_3 những hạt sa mù khó lắng xuống, người ta không dùng nước mà dùng dung dịch H_2SO_4 đặc để hấp thụ khí SO_3 tạo thành oleum. Từ oleum có thể pha ra những dung dịch H_2SO_4 có nồng độ tùy ý.

Phương pháp tiếp xúc là phương pháp sản xuất hiện đại hơn. Nó cho phép điều chế axit sunfuric rất tinh khiết và có nồng độ bất kì. Tuy nhiên thiết bị sản xuất theo phương pháp tiếp xúc cồng kềnh hơn so với phương pháp tháp. Muốn duy trì



Hình 87 – Sơ đồ thiết bị điều chế H_2SO_4 theo phương pháp tiếp xúc
1. Lò đốt pirit, 2. Tháp lọc điện khô, 3. Tháp làm ẩm, 4. Tháp lọc điện ướt, 5. Tháp sấy, 6. Tháp tiếp xúc, 7. Tháp hấp thụ.

hoạt tính của chất xúc tác, khí SO_2 cần phải loại hết các tạp chất có hại đối với chất xúc tác. Muốn vậy, cho khí SO_2 sinh ra từ lò đốt pirit lần lượt đi qua tháp lọc điện khô, tháp làm ẩm, tháp lọc điện ướt và tháp sấy, trước khi đi vào tháp tiếp xúc. Toàn bộ sơ đồ của thiết bị sản xuất H_2SO_4 theo phương pháp tiếp xúc được trình bày trên hình 87.

Hiện tượng mưa axit. Trong nước mưa thường có một lượng rất bé của axit sinh ra do nước hòa tan khí cacbonic và các khí là oxit của lưu huỳnh và nitơ. Trong thiên nhiên, khí SO_2 thoát ra từ núi lửa và từ các vật liệu hữu cơ bị thối rữa, khí NO được tạo do sấm sét. Nước mưa "sạch", nghĩa là nước mưa không bị ô nhiễm, thường có pH từ 5,6 đến 6,5 và không có hại đối với môi trường sống của sinh vật.

Mưa cho nước có $pH < 5{,}6$ được gọi là *mưa axit*. Ngày nay có nhiều vùng công nghiệp lớn và thành phố, ở đó nước mưa có pH từ 4 đến 4,5. Có nơi, pH của sương mù đạt tới 2, nghĩa là độ axit tương đương với nước của quả chanh.

Mưa axit có tác hại lớn đối với những sinh vật sống trong đất và trong nước ao hồ. Ở $pH < 4$, tất cả động vật có xương sống, đa số động vật không xương sống và các vi khuẩn đều bị tiêu diệt. Mưa axit bào mòn nhanh những công trình kiến trúc làm bằng kim loại và đá. Mưa axit còn hòa tan những khoáng vật độc ở trong đất và đưa vào nước sông những ion kim loại có hại cho sinh vật như nhôm, natri, thủy ngân...

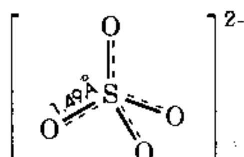
Nguyên nhân của hiện tượng mưa axit là sự gia tăng mạnh lượng oxit của lưu huỳnh và nitơ ở trong khí quyển do hoạt động của con người gây nên. Ôtô, nhà máy nhiệt điện và một số nhà máy khác khi đốt nhiên liệu đã xả khí SO_2 vào khí quyển. Nhà máy luyện kim, nhà máy lọc dầu cũng xả khí SO_2. Trong khí xả, ngoài SO_2 còn có khí NO được không khí tạo nên ở nhiệt độ cao của phản ứng đốt cháy nhiên liệu. Khí NO tác dụng với oxi không khí tạo thành khí NO_2 rồi NO_2 tác dụng với hơi ẩm của không khí tạo thành HNO_3. Quá trình oxi hóa SO_2 thành SO_3 bởi oxi không khí xẩy ra chậm hơn nhưng được xúc tiến nhờ tác dụng xúc tác của những lượng nhỏ hợp chất của sắt và mangan có trong khí quyển. Khí SO_3 kết hợp với hơi ẩm của không khí tạo thành H_2SO_4.

Biện pháp tốt nhất để tránh hiện tượng mưa axit là hạn chế tối đa việc xả các oxit của lưu huỳnh và nitơ vào không khí. Muốn vậy cần xử lí khí xả của ô tô và của các nhà máy trước khi xả vào không khí. Mặt khác cần phải có kế hoạch khai thác các nhiên liệu khác ngoài nhiên liệu có nguồn gốc hóa thạch.

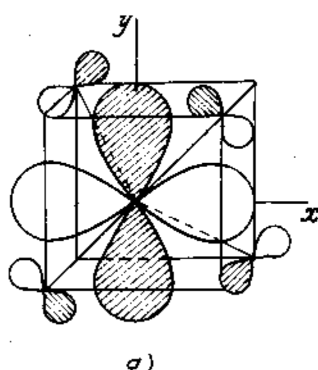
Sunfat

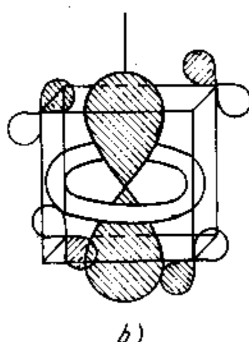
Axit sunfuric tạo nên hai loại muối : *hidrosunfat* chứa anion HSO_4^- và *sunfat* chứa anion SO_4^{2-}.

Ion SO_4^{2-} có cấu tạo hình tứ diện đều với nguyên tử S ở trung tâm, nguyên tử O ở các đỉnh và độ dài của liên kết S – O là 1,49Å :



Trong ion SO_4^{2-}, nguyên tử S ở trạng thái lai hóa sp^3, bốn obitan lai hóa tham gia tạo thành liên kết σ với bốn nguyên tử O.

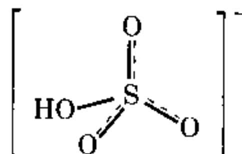




Hình 88 – Các obitan 2p của O và các obitan $3d_{x^2-y^2}$ (hình a), $3d_{z^2}$ (hình b) của S ở trong ion SO_4^{2-}.

Sự rút ngắn độ dài của liên kết S – O cho thấy liên kết đó có một phần của liên kết π cho kiểu p → d. Những liên kết π này được tạo nên bởi sự che phủ của các obitan 2p của O với obitan 3d của S và không định chỗ trong toàn ion. Hình 88 trình bày vị trí trong không gian của các obitan 2p của bốn nguyên tử O trong ion tứ diện đều SO_4^{2-} đối với obitan $3d_{x^2-y^2}$ (hình 88a) và obitan $3d_{z^2}$ (hình 88b) của nguyên tử S.

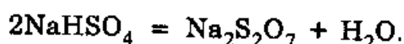
Ion HSO_4^- cũng có cấu tạo :



Hiện nay người ta đã biết được sunfat và hiđrosunfat của tất cả các kim loại ; chỉ các hiđrosunfat của một số kim loại hoạt động nhất (như Na, K, v.v..) mới tách ra ở trạng thái rắn. Hầu hết các muối sunfat không có màu, dễ kết tinh và dễ tan trong nước trừ $CaSO_4$ hơi ít tan, $PbSO_4$, $SrSO_4$ ít tan và $BaSO_4$ thực tế không tan. Khi kết tinh từ dung dịch, các sunfat ít tan tách ra ở dạng khan, còn các sunfat tan tách ra ở dạng hiđrat, ví dụ như $Na_2SO_4.10H_2O$, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$. Một vài muối sunfat tạo nên cả một dãy hiđrat, ví dụ như $MgSO_4$ kết tinh với 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 và 12 phân tử H_2O. Sunfat của những kim loại hóa trị hai như Mg, Mn, Fe, Co, Ni và Zn (trừ Cu) thường kết tinh dưới dạng heptahiđrat $MSO_4.7H_2O$.

Chỉ các muối sunfat của Na, K, Ca, Ba là bền đối với nhiệt, không phân hủy ở nhiệt độ 1000°C, các muối sunfat khác đều phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn nhiều biến thành oxit kim loại và khí SO_3. Hiđrosunfat kim loại kiềm nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn so với sunfat, ví dụ $KHSO_4$ nóng chảy ở 200°C trong khi K_2SO_4 nóng chảy ở 1074°C. Ở trên nhiệt độ nóng chảy, hiđrosunfat mất nước biến thành đisunfat.

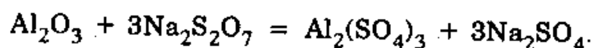
Ví dụ :



$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

Ở nhiệt độ cao hơn nữa, muối đisunfat phân hủy giải phóng SO_3. Lợi dụng tính chất này người ta nấu chảy hiđrosunfat hay đisunfat của Na, K với những hợp chất khó tan trong axit như Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 để chuyển chúng thành những hợp chất tan được.

Ví dụ :



$$Al_2O_3 + 3Na_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4.$$

Các muối sunfat tan thường tạo nên những *muối kép*. Các sunfat của kim loại hóa trị hai tạo nên với sunfat kim loại kiềm và amoni những muối kép có công thức chung là $M'_2SO_4.MSO_4.6H_2O$ (trong đó M' = Na, K, Rb, MH_4 và M = Fe,Be, Mg, Zn, và Cd). Các sunfat kim loại hóa trị ba tạo nên với sunfat kim loại kiềm hay amoni những muối kép có công thức chung là $M'M\ (SO_4)_2.12H_2O$ thường gọi là *phèn*. (trong đó M' = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl và M = Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V).

Các muối sunfat có thể điều chế theo những phương pháp sau đây :

- Hòa tan kim loại vào axit sunfuric loãng (ví dụ như $FeSO_4$, $ZnSO_4$) hay axit sunfuric đặc (ví dụ như $CuSO_4$).

- Cho axit sunfuric tác dụng với các muối clorua (ví dụ như $NaHSO_4$, Na_2SO_4), cacbonat, sunfit hay nitrat để điều chế sản phẩm chính là các oxit hay axit.

- Cho axit sunfuric tác dụng với chất bazơ (ví dụ như $(NH_4)_2SO_4$).

- Những sunfat ít tan được kết tủa từ dung dịch nước (ví dụ như $BaSO_4$).

Hiđro sunfat tạo nên khi cho sunfat tác dụng với axit sunfuric.

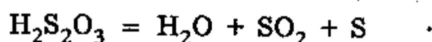
Axit tiosunfuric ($H_2S_2O_3$).

Axit tiosunfuric có cấu tạo phân tử tương tự với axit sunfuric :



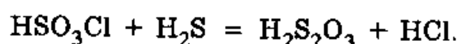
trong đó một nguyên tử O được thay bằng nguyên tử S, nên được gọi là axit tiosunfuric (tio là lưu huỳnh).

Là hợp chất rất kém bền, axit tiosunfuric phân hủy dễ dàng theo phản ứng :



$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$

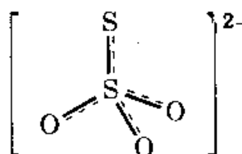
nhưng ở nhiệt độ -78^oC, nó có thể tách ra ở trạng thái tự do khi cho khí H_2S tác dụng với axit closunfonic :



$$HSO_3Cl + H_2S = H_2S_2O_3 + HCl.$$

Axit tiosunfuric là một axit mạnh, muối tiosunfat của kim loại kiềm không bị thủy phân khi tan trong nước.

Ion $S_2O_3^{2-}$ có cấu tạo hình tứ diện tương tự như ion SO_4^{2-} :

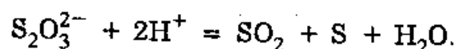


Độ dài của liên kết S – S bằng 1,99Å, của liên kết S–O bằng 1,48Å. Những số liệu này cho thấy trong ion $S_2O_3^{2-}$ có liên kết π S–S yếu và liên kết πS–O mạnh. Bởi vậy ion đó kém bền hơn ion SO_4^{2-}.

Đa số muối *tiosunfat* dễ tan trong nước. Các muối tiosunfat chì, bạc, tali (I) ít tan và CaS_2O_3 rất ít tan. Những muối tan rất dễ kết tinh và thường kết tinh dưới dạng hiđrat. Muối của kim loại nặng có xu hướng tạo nên các phức chất, ví dụ như $Ag_2S_2O_3$ tan rất dễ trong $Na_2S_2O_3$ nhờ tạo nên phức chất $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

Trong ion $S_2O_3^{2-}$, ngoài một nguyên tử S với hóa trị giống như nguyên tử S ở trong ion SO_4^{2-}, còn có một nguyên tử S với hóa trị giống như oxi trong ion SO_4^{2-} cho nên muối tiosunfat có tính khử.

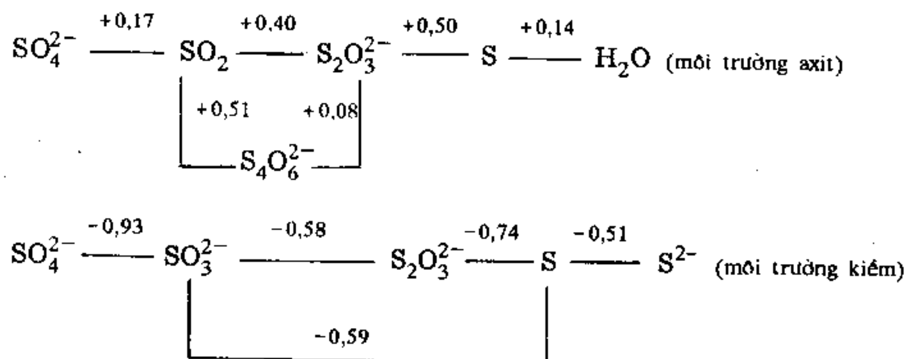
Trong dung dịch nước, muối tiosunfat bị phân hủy dễ dàng bởi axit tạo thành S và SO_2 :



$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = SO_2 + S + H_2O.$$

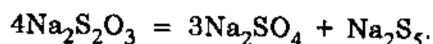
Tuy nhiên phản ứng này không xảy ra ngay tức khắc mà một lúc sau lưu huỳnh mới kết tủa.

Sơ đồ thế điện cực dưới đây trình bày tóm tắt khả năng oxi hóa–khử của một số hợp chất của lưu huỳnh ở trong dung dịch nước :

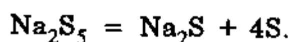


Trong các tiosunfat, quan trọng hơn là natri tiosunfat $Na_2S_2O_3.5H_2O$

Natri tiosunfat (thường gọi không đúng là natri hiposunfit). Đây là chất ở dạng những tinh thể đơn tà, trong suốt và không có màu. Nó rất dễ tan trong nước, quá trình tan thu nhiều nhiệt (ΔH_t^o = 46*kJ/mol*). Ở 48,5°*C*, nó nóng chảy trong nước kết tinh tạo thành chất lỏng chậm đông khi để nguội. Ở gần 100°*C*, nó mất nước và đến 220°*C* phân hủy theo các phản ứng :



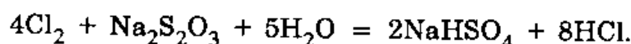
$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$



$$Na_2S_5 = Na_2S + 4S.$$

Natri tiosunfat bị oxi hóa dễ dàng bởi các chất oxi hóa mạnh như Cl_2, HOCl, $KMnO_4$, Br_2, biến thành axit sunfuric hay muối sunfat

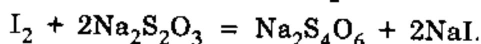
Ví dụ :



$$4Cl_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl.$$

Trong công nghiệp, người ta lợi dụng phản ứng này để loại hết phân tử Cl_2 còn sót lại ở trong vải sau khi đã được tẩy trắng.

Với những chất oxi hóa tương đối yếu như I_2 nó biến thành natri tetrationat :

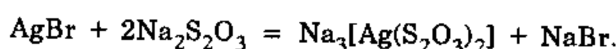


$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

Một phương pháp phân tích định lượng dựa vào phản ứng này gọi là *phương pháp chuẩn độ iot*. Nhiều chất có tính oxi hóa như O_3, H_2O_2 khi tác dụng với dung dịch KI sẽ đẩy I_2 ra. Dùng dung dịch $Na_2S_2O_3$ có nồng độ đã biết trước, người ta có thể định lượng iot và từ đó suy ra lượng chất oxi hóa đã tác dụng với KI.

Dung dịch $Na_2S_2O_3$ có khả năng hòa tan các muối ít tan trong nước như AgCl, AgBr, AgI, HgI_2 nhờ tạo nên những phức chất tan được.

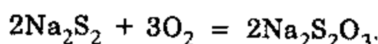
Ví dụ :



$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr.$$

Bởi vậy natri tiosunfat là chất chính trong thuốc định hình dùng trong việc tráng phim và in ảnh, nó có tác dụng rửa sạch AgBr hay AgCl còn lại trên phim ảnh và giấy ảnh sau khi đã rửa bằng thuốc hiện hình.

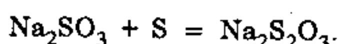
Trong công nghiệp, natri tiosunfat có thể điều chế bằng cách dùng không khí hay chất oxi hóa yếu khác oxi hóa natri đisunfua :



$$2Na_2S_2 + 3O_2 = 2Na_2S_2O_3.$$

Nó còn có thể điều chế bằng cách cho lưu huỳnh tác dụng với dung dịch Na_2SO_3 hay lưu huỳnh dư tác dụng với dung dịch NaOH.

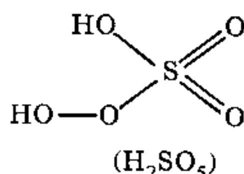
Ví dụ :



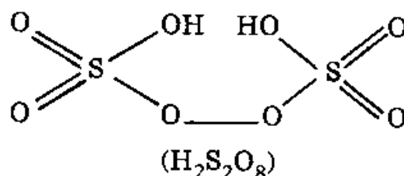
$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Axit peoxisunfuric

Có hai axit peoxisunfuric thuộc dẫn xuất của axit sunfuric là : *axit peoximonosunfuric* H_2SO_5 hay còn gọi là *axit Carô* và *axit peoxidisunfuric* $H_2S_2O_8$. Chúng có công thức cấu tạo là :



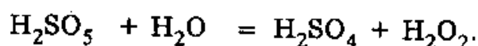
(H_2SO_5)



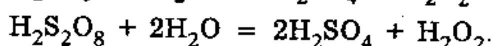
($H_2S_2O_8$)

Axit peoximonosunfuric là chất ở dạng tinh thể không màu, nóng chảy có phân hủy ở 45^oC. Axit peoxidisunfuric là chất cũng ở dạng tinh thể không màu, nóng chảy có phân hủy ở 65^oC. Cả hai axit đều hút ẩm rất mạnh và phản ứng mãnh liệt với nước, đường, xenlulozơ, giống như axit sunfuric.

Trong nước cũng như trong dung dịch axit sunfuric loãng, cả hai axit đều thủy phân tạo thành axit sunfuric và hiđro peoxit :



$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2.$$



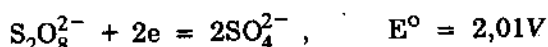
$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Dựa vào tính chất này ở trong công nghiệp người ta điều chế H_2O_2.

Axit peoximonosunfuric là axit một nấc, axit peoxidisunfuric là axit hai nấc.

Muối *peoxidisunfat* bền hơn muối *peoximonosunfat* : peoxidisunfat có thể tách ra ở trạng thái rắn còn peoximonosunfat không tách ra ở trạng thái tự do.

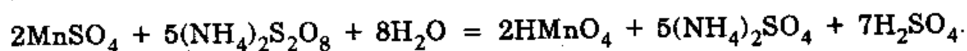
Cả hai axit và muối của chúng đều là chất oxi hóa rất mạnh, trong H_2SO_5 gốc của phân tử H_2O_2 bị thế ít hơn so với trong $H_2S_2O_8$ nên H_2SO_5 oxi hóa mạnh hơn $H_2S_2O_8$. Một ví dụ là khi tương tác với dung dịch KI trong môi trường trung tính, H_2SO_5 giải phóng nhanh I_2 còn $H_2S_2O_8$ giải phóng chậm. Trong phòng thí nghiệm hóa học, người ta hay dùng kali peoxidisunfat $K_2S_2O_8$ và amoni peoxidisunfat $(NH_4)_2S_2O_8$ để làm chất oxi hóa. Với thế điện cực là :



$$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}, \qquad E^o = 2{,}01V$$

ion $S_2O_8^{2-}$ có thể oxi hóa ion Mn^{2+} đến pemanganat, ion Cr^{3+} đến cromat.

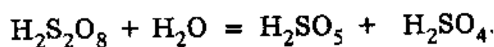
Ví dụ :



$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4.$$

Phản ứng oxi hóa trực tiếp bằng peoxidisunfat thường xảy ra chậm nhưng tăng lên nhanh chóng khi có chất xúc tác, thường là ion Ag^+. Hoạt tính xúc tác của ion Ag^+ ở đây gây nên bởi sự oxi hóa Ag^+ đến Ag^{3+} rồi Ag^{3+} oxi hóa chất khử và biến trở lại thành Ag^+.

Axit peoxidisunfuric được điều chế trong công nghiệp bằng cách điện phân dung dịch axit sunfuric đậm đặc (trên 50%) ở 0^oC với các cực bằng platin và mật độ dòng điện lớn. Trong dung dịch axit sunfuric loãng, axit peoxidisunfuric thủy phân tạo nên axit peoximonosunfuric :

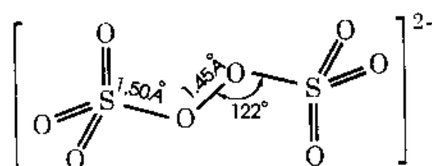


$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4.$$

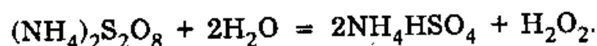
Cả hai axit tinh khiết có thể điều chế bằng tương tác của axit sunfuric với muối peoxidisunfat

Amoni peoxidisunfat $(NH_4)_2S_2O_8$. Amoni peoxidisunfat là chất ở dạng tinh thể không màu, rất dễ tan trong nước, $1l$ nước ở 15^oC hòa tan $75g$ muối.

Nghiên cứu tinh thể amoni peoxidisunfat bằng phương pháp Rơnghen, nhận thấy ion $S_2O_8^{2-}$ có cấu tạo :



trong đó những nguyên tử S nằm ở trung tâm của những tứ diện gồm những nguyên tử O. Cấu tạo này phù hợp với công thức kiến trúc của axit peoxidisunfuric. Ở trong điều kiện khô ráo, amoni peoxidisunfat bền nhưng trong không khí ẩm phân hủy dần giải phóng oxi và tạo nên $(NH_4)_2S_2O_7$. Trong dung dịch nước, nó thủy phân chậm ở nhiệt độ thường và nhanh khi đun nóng :



$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = 2NH_4HSO_4 + H_2O_2.$$

Amoni peoxidisunfat được dùng để tẩy trắng, sát trùng và kích thích phản ứng trùng hợp của các hợp chất vinyl. Nó cũng là chất đầu để điều chế axit peoxidisunfuric và muối kali peoxidisunfat (ít tan hơn).

Trong công nghiệp, amoni peoxiđisunfat có thể điều chế bằng cách tương tự như axit peoxiđisunfuric : điện phân dung dịch NH_4HSO_4 hay hỗn hợp dung dịch của $(NH_4)_2SO_4$ và axit sunfuric.

Axit đitionơ

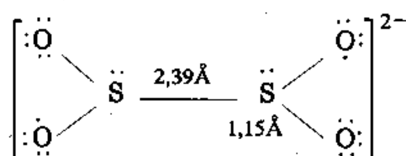
Axit đitionơ $H_2S_2O_4$ rất kém bền, ngay trong dung dịch đã phân hủy nhanh chóng thành S và SO_2 :



$$2H_2S_2O_4 = S + 3SO_2 + 2H_2O.$$

Muối *đitionit*, bền hơn axit nhiều, bền nhất là kẽm đitionit ZnS_2O_4.

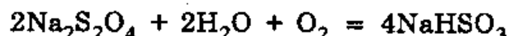
Ion đitionit $S_2O_4^{2-}$ có cấu tạo đối xứng với độ dài của liên kết S–S là 2,39Å và liên kết S–O là 1,15Å.



Muối đitionit thường dùng hơn hết là natri đitionit $Na_2S_2O_4$.

Natri đitionit dễ tan ở trong nước và khi được kết tinh từ dung dịch, nó tách ra dưới dạng đihiđrat $Na_2S_2O_4.2H_2O$. Ở trạng thái hiđrat hay dung dịch, nó kém bền hơn so với ở trạng thái khan.

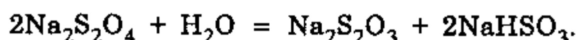
Khi có mặt hơi nước, nó phản ứng mãnh liệt với oxi không khí :



$$2Na_2S_2O_4 + 2H_2O + O_2 = 4NaHSO_3$$

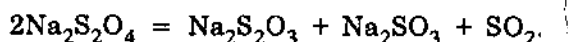
cho nên trong hóa học phân tích người ta dùng nó để làm chất hấp thụ khí oxi.

Trong dung dịch nóng nếu không có mặt không khí, nó bị phân hủy tạo thành tiosunfat và hiđrosunfit :



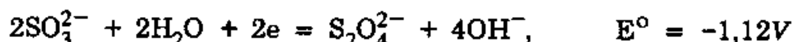
$$2Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3.$$

Khi đun nóng, muối khan phân hủy dễ dàng theo phản ứng :



$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + SO_2.$$

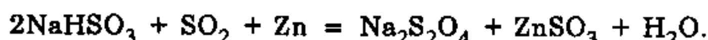
Độ dài của liên kết S–S trong $S_2O_4^{2-}$ dài hơn nhiều so với độ dài của liên kết S–S trong polisunfua nên liên kết đó kém bền và đitionit có tính khử mạnh hơn nhiều.



$$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e = S_2O_4^{2-} + 4OH^-, \qquad E^o = -1{,}12V$$

Natri đitionit trong dung dịch kiềm là một trong những chất khử mạnh nhất. Nó là chất khử thường dùng trong khi nhuộm vải.

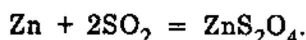
Natri đitionit có thể điều chế bằng cách cho kẽm tác dụng với dung dịch natri hiđrosunfit có chứa dư khí SO_2 tan :



$$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O.$$

Cho rượu hoặc muối ăn vào dung dịch của hỗn hợp sản phẩm phản ứng natri đitionit sẽ kết tinh ở dạng $Na_2S_2O_4.2H_2O$. Đun nóng hiđrat với rượu sẽ được muối khan.

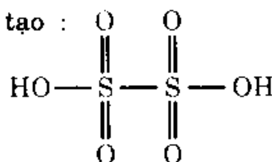
Kẽm đitionit có thể điều chế bằng tương tác của kẽm với dung dịch trong nước :



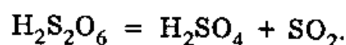
$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4.$$

Axit đitionic và axit politionic

Axit đitionic $H_2S_2O_6$ có công thức cấu tạo :



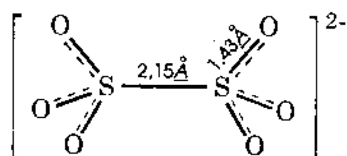
Nó chỉ tồn tại trong dung dịch loãng. Khi đun nóng hoặc trong dung dịch đậm đặc, nó phân hủy chậm :



$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2.$$

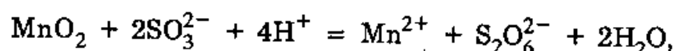
Muối *đitionat* bền hơn nhiều so với axit. Dung dịch của chúng không phân hủy khi đun sôi. Tất cả các đitionat đều dễ tan trong nước, đa số dễ kết tinh.

Ion đitionat $S_2O_6^{2-}$ có cấu tạo :



trong đó mỗi nguyên tử S được các nguyên tử khác bao quanh kiểu hình gần tứ diện đều. Tuy chứa lưu huỳnh có số oxi hóa trung gian, anion $S_2O_6^{2-}$ không tác dụng với đa số chất oxi hóa và chất khử có lẽ vì lí do động học.

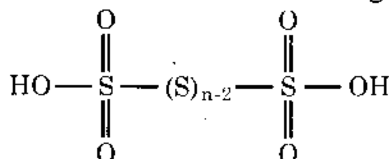
Dung dịch axit đitionic có thể điều chế bằng cách như sau : dùng MnO_2 oxi hóa dung dịch sunfit hay sunfu đioxit :



$$MnO_2 + 2SO_3^{2-} + 4H^+ = Mn^{2+} + S_2O_6^{2-} + 2H_2O,$$

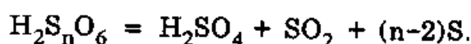
cho thêm $Ba(OH)_2$ vào dung dịch thu được để làm kết tủa ion SO_3^{2-} dư và ion SO_4^{2-} được tạo nên đồng thời, rồi lọc bỏ kết tủa. Cô dung dịch để $BaS_2O_6.2H_2O$ kết tinh. Chế hóa muối bari đitionat đó với một lượng axit sunfuric đã tính sẵn sẽ được dung dịch axit đitionic.

Các **axit politionic** $H_2S_nO_6$ có công thức cấu tạo chung :



(n = 3, 4, 5 và 6) trong đó có mạch chữ chi của các nguyên tử S giống như trong phân tử S_8. Axit đitionic có công thức tương tự với axit politionic nhưng trong phân tử không có những nguyên tử S chỉ nối với S cho nên không được xếp vào các axit politionic.

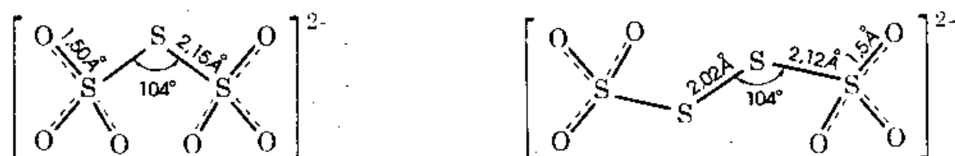
Các axit politionic đều không bền, chỉ tồn tại ở trong dung dịch. Trong dung dịch, chúng phân li mạnh thành những ion và phân hủy dần dần thành axit sunfuric, sunfu đioxit và lưu huỳnh :



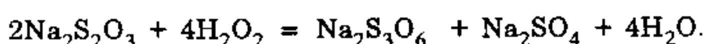
$$H_2S_nO_6 = H_2SO_4 + SO_2 + (n-2)S.$$

Khác với axit, muối *politionat* hoàn toàn bền. Tất cả các politionat đều dễ tan trong nước, không tan trong rượu.

Trong các anion politionat đều có mạch chữ chi của các nguyên tử S và các nhóm $S{-}SO_3$ ở đầu mút có dạng gần với hình tứ diện. Dưới đây là cấu tạo của các ion $S_3O_6^{2-}$ và $S_4O_6^{2-}$:



Muối *tritionat* (chứa anion $S_3O_6^{2-}$) được tạo nên khi cho H_2O_2 tác dụng với dung dịch $Na_2S_2O_3$ bão hòa :



$$2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + 4H_2O.$$

Muối *tetrationat* (chứa anion $S_4O_6^{2-}$) được tạo nên khi cho I_2 tác dụng với dung dịch tiosunfat.

Dung dịch axit politionic được tạo nên khi cho một lượng axit sunfuric đã tính sẵn tác dụng với muối tương ứng.

Các hợp chất của lưu huỳnh với halogen

Các sunfu halogenua có công thức phân tử và một vài tính chất được trình bày ở bảng 27.

Bảng 27

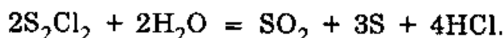
Một số tính chất của sunfu halogenua

Công thức phân tử	S_2Cl_2	S_2Br_2	SCl_2	SF_4	SCl_4	S_2F_6	SF_6
Trạng thái tập hợp	lỏng	lỏng	lỏng	khí	lỏng	khí	lỏng
Màu	không màu	đỏ	đỏ	không màu	vàng	không màu	không màu
Nhiệt độ nóng chảy, ^oC	−77	−46	−121	−121	−30	−53	−51 (áp suất)
Nhiệt độ sôi, ^oC.	+138	+57 (1,2*mmHg*)	+60	−37	phân hủy.	+29	−64 (thăng hoa)

Phân tử của các đisunfu đihalogenua S_2X_2 (X = Cl và Br) có cấu tạo tương tự H_2O_2. Trong S_2Cl_2 và S_2Br_2, các độ dài liên kết S–S là 1,97*Å* và 1,98*Å* tương ứng của liên kết S–Cl là 2,07*Å* và của liên kết S–Br là 2,2*Å*.

Đisunfu điclorua S_2Cl_2 khi để lâu phân hủy dần, cho nên chất lỏng từ không màu trở nên vàng rồi đỏ nâu. *Đisunfu dibromua* S_2Br_2 còn kém bền hơn nữa. S_2Cl_2 là dung môi tốt cho nhiều hợp chất hóa học. Lợi dụng khả năng hòa tan một lượng lớn S (1/4 về khối lượng ở nhiệt độ thường), người ta dùng S_2Cl_2 trong việc lưu hóa nguội cao su. S_2Br_2 hầu như không hòa tan lưu huỳnh. Cả hai hợp chất đều dễ tác dụng với nước tạo thành SO_2, S và HCl hoặc HBr.

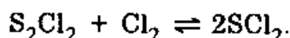
Ví dụ :



$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl.$$

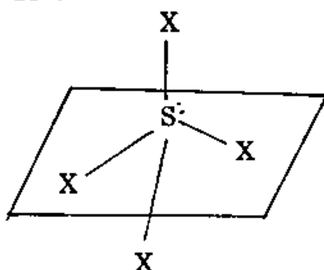
S_2Cl_2 được tạo nên khi cho khí clo khô tác dụng với lưu huỳnh nóng chảy (lấy dư). S_2Br_2 được tạo nên khi đun nóng lưu huỳnh và brom trong bình kín.

Phân tử *sunfu diclorua* SCl_2 có cấu tạo gấp khúc với góc ClSCl là 103^o và độ dài của liên kết S–Cl là $2,00Å$. Nó kém bền, phân hủy dần ở nhiệt độ thường thành S_2Cl_2 và Cl_2. Sunfu điclorua được tạo nên khi sục khí Cl_2 vào S_2Cl_2 :



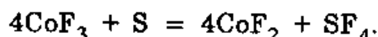
$$S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2SCl_2.$$

Có hai *sunfu tetrahalogenua* SX_4 là : sunfu tetraflorua SF_4 và sunfu tetraclorua SCl_4. Chúng có cấu tạo hình chóp kép tam giác với đỉnh là các nguyên tử X và nguyên tử S có cặp electron tự do :



Sunfu tetraclorua chỉ tồn tại ở nhiệt độ thấp và phân hủy hoàn toàn thành S_2Cl_2 và Cl_2 ở nhiệt độ thường. Sunfu tetraflorua rất độc, độc hơn photgen. Cả hai sunfu tetrahalogenua đều hoạt động về mặt hóa học. Chúng tác dụng dễ dàng với nước tạo thành SO_2 và hiđro halogenua HX. Chúng cũng có khả năng tạo thành những sản phẩm kết hợp, ví dụ như $SCl_4.SnCl_4$ và $SbCl_5.SF_4$. Chất sau thường được dùng làm chất flo hóa, nó có thể chuyển oxit kim loại và một số hợp chất hữu cơ thành florua.

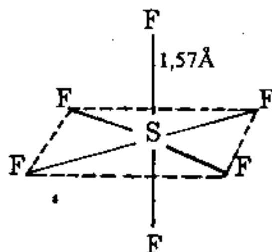
Sunfu tetraflorua được tạo nên khi lưu huỳnh tác dụng với coban triflorua CoF_3 ở 190^oC :



$$4CoF_3 + S = 4CoF_2 + SF_4.$$

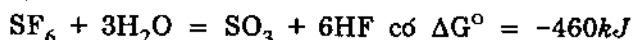
Sunfu tetraclorua được tạo nên khi clo lỏng tác dụng với S_2Cl_2.

Phân tử *sunfu hexaflorua* SF_6 có cấu tạo hình bát diện đều với nguyên tử S ở tâm, các nguyên tử F ở đỉnh và độ dài của liên kết S–F là $1,57Å$:



Là phân tử không cực, SF_6 rất ít tan trong nước. Khác với SF_4, sunfu hexaflorua rất kém hoạt động về mặt hóa học. Nó không tác dụng với H_2, O_2, H_2O, kiềm và axit mặc dù những quá trình phản ứng của SF_6 với những chất đó ở trong dung dịch có thể xảy ra về mặt nhiệt động học.

Ví dụ :



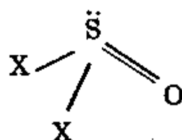
$$SF_6 + 3H_2O = SO_3 + 6HF \text{ có } \Delta G^o = -460kJ$$

Như vậy tính trơ của SF_6 được giải thích bằng những yếu tố động học gây nên bởi độ bền của liên kết S–F, sự bão hòa về số phối trí của S. Do có tính trơ hóa học và không dẫn điện, SF_6 được dùng để làm chất khí cách điện trong các máy phát điện cao áp và trong các dụng cụ điện khác.

Sunfu hexaflorua được tạo nên khi các nguyên tố tương tác trực tiếp với nhau. Trong sản phẩm, thu được của phản ứng ngoài SF_6 còn có một ít SF_4 và S_2F_{10}.

Trong phân tử *disunfu decaflorua* S_2F_{10}, mỗi nguyên tử S được năm nguyên tử F và một nguyên tử S khác bao quanh theo kiểu hình bát diện, độ dài của liên kết S – F cũng bằng 1,57Å giống như trong SF_6 và của liên kết S – S bằng 2,21Å.

Tionyl halogenua : Tionyl halogenua SOX_2 (X = F, Cl và Br) có cấu tạo hình chóp tam giác với nguyên tử S ở đỉnh :



Trong đó nguyên tử S ở trạng thái lai hóa sp^3, ba obitan lai hóa tham gia tạo thành liên kết σ với obitan p của các nguyên tử halogen và oxi, còn lại một obitan lai hóa có cặp electron tự do. Liên kết S–O có độ dài 1,45Å cho thấy có một phần của liên kết π cho kiểu p → d.

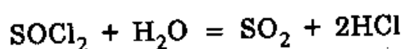
Một số tính chất của tionyl halogenua được trình bày ở trong bảng 28.

Bảng 28

Một số tính chất của tionyl halogenua

Hợp chất	SOF_2	$SOCl_2$	$SOBr_2$
Trạng thái tập hợp	khí	lỏng	lỏng
Màu	không màu	không màu	da cam
Nhiệt độ nóng chảy, °C	−129	−104	−52
Nhiệt độ sôi, °C	−43	+70	+138

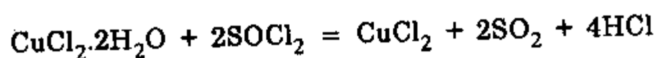
Tionyl clorua $SOCl_2$ là chất lỏng không màu có mùi khó chịu. Nó không dễ hòa tan các muối điển hình nhưng dễ hòa tan các chất có cực ít. Khi đun nóng quá nhiệt độ nóng chảy, nó phân hủy hoàn toàn thành SO_2, S_2Cl_2 và Cl_2. Nó tác dụng dễ dàng với nước tạo thành sunfu đioxit và axit clohiđric.



$$SOCl_2 + H_2O = SO_2 + 2HCl$$

Lợi dụng tính chất này, tionyl clorua có thể dùng để điều chế clorua khan của kim loại từ hiđrat tinh thể.

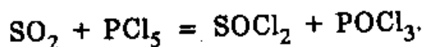
Ví dụ :



$$CuCl_2.2H_2O + 2SOCl_2 = CuCl_2 + 2SO_2 + 4HCl$$

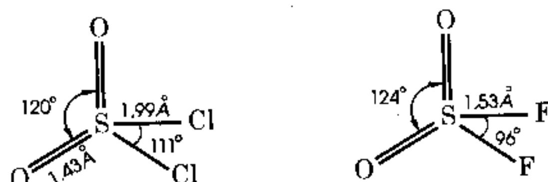
Ngoài ra tionyl clorua còn được dùng để điều chế thuốc nhuộm và dược phẩm.

Tionyl clorua có thể điều chế bằng tương tác của SO_2 và PCl_5 :



$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

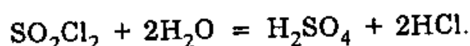
Sunfuryl halogenua : Sunfuryl florua SO_2F_2 và sunfuryl clorua SO_2Cl_2. Phân tử của chúng đều có cấu tạo hình tứ diện lệch với nguyên tử S ở trung tâm.



Các hợp chất này được coi như là sản phẩm thế hai nhóm OH ở trong axit sunfuric.

Sunfuryl florua là khí (nđnc. là 136°*C*, nđs. là −55°*C*) không màu, còn *sunfuryl clorua* là chất lỏng không màu (nđnc. là −54°*C*, nđs. là 69°*C*) và có mùi khó chịu. Sunfuryl florua phân hủy ở 400°*C* và sunfuryl clorua phân hủy ở 300°*C* tạo thành SO_2 và halogen tự do. Sunfuryl clorua là dung môi tốt đối với SO_3 và đa số muối clorua của kim loại nhiều hóa trị. Dùng những dung dịch đó người ta có thể điều chế các muối sunfat khan của kim loại.

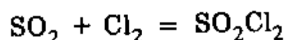
Sunfuryl florua khá trơ về mặt hóa học, nó không tác dụng với nước (ngay ở 150°C) nhưng bị thủy phân khi tác dụng với dung dịch kiềm đậm đặc. Sunfuryl clorua hoạt động hơn : bốc khói mạnh ở trong không khí ẩm và tác dụng dễ dàng với nước, nhất là khi đun nóng :



$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl.$$

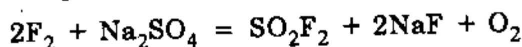
Vì tương tác với nước tạo thành hỗn hợp của axit clohiđric và axit sunfuric nên sunfuryl clorua được coi là cloanhiđrit của axit sunfuric. Nó thường được dùng làm chất clo hóa.

Sunfuryl clorua có thể điều chế bằng tương tác của SO_2 và Cl_2 với chất xúc tác là long não :



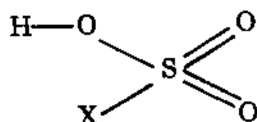
$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Sunfuryl florua có thể điều chế bằng cách cho khí flo tác dụng với SO_2Cl_2 hoặc với Na_2SO_4 khan ở 100°*C* theo phản ứng :



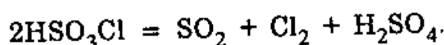
$$2F_2 + Na_2SO_4 = SO_2F_2 + 2NaF + O_2$$

Có ba axit *halogensunfonic* HSO_3X : axit flosunfonic HSO_3F, axit closunfonic HSO_3Cl và axit bromsunfonic HSO_3Br. Chúng được coi là sản phẩm thế một nhóm OH trong axit sunfuric :



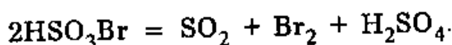
Axit flosunfonic (nđnc. là −87°*C*, nđs. là 163°*C*) và *axit closunfonic* (nđnc. là −80°C, nđs. là 139°*C*) đều là chất lỏng không màu, bốc khói trong không khí, còn *axit bromsunfonic.* (nđnc. là 8°*C*) được tạo nên ở − 35°*C* là một chất rắn màu vàng nhạt.

Độ bền nhiệt của các axit này giảm xuống nhanh chóng từ F đến Br. Axit flosunfonic rất bền, không phân hủy ở 900°*C*. Axit closunfonic kém bền, phân hủy ở 175°*C* :



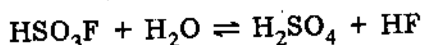
$$2HSO_3Cl = SO_2 + Cl_2 + H_2SO_4.$$

Axit bromsunfonic rất kém bền, phân hủy khi nóng chảy :



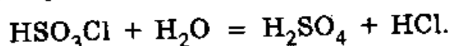
$$2HSO_3Br = SO_2 + Br_2 + H_2SO_4.$$

Chúng tác dụng với nước tạo thành axit sunfuric và hiđro halogenua. Với HSO_3F phản ứng xảy ra chậm và thuận nghịch :



$$HSO_3F + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + HF$$

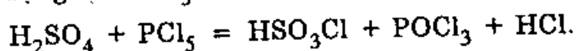
Với HSO_3Cl phản ứng xảy ra mãnh liệt và có thể gây nổ :



$$HSO_3Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl.$$

Axit flosunfonic là axit rất mạnh, nó tạo nên nhiều muối bền của kim loại và độ tan của muối *flosunfonat* giống với độ tan của muối peclorat (xem axit pecloric). Axit closunfonic không tạo nên muối và được dùng chủ yếu để làm chất *closunfonat* hóa trong hóa học hữu cơ. Axit flosunfonic cũng là chất flo hóa thường dùng ở trong phòng thí nghiệm.

Axit flosunfonic được điều chế bằng cách cho axit sunfuric bốc khói tác dụng với canxi florua ở 25°*C* hoặc cho khí SO_3 tác dụng với khí HF. Axit closunfonic cũng có thể điều chế bằng tương tác trực tiếp của các khí HCl và SO_3 hay bằng cách cho axit sunfuric bốc khói tác dụng với PCl_5 :



$$H_2SO_4 + PCl_5 = HSO_3Cl + POCl_3 + HCl.$$

Axit bromsunfonic được điều chế bằng tương tác của các khí HBr và SO_3 trong SO_2 lỏng ở nhiệt độ −34°*C*.

Các nguyên tố selen, telu và poloni

Tính chất lí hóa học. Giống với lưu huỳnh, selen có một số dạng thù hình, tuy nhiên những dạng này chưa được nghiên cứu nhiều như những dạng thù hình của lưu huỳnh. Hai dạng tinh thể tà phương và đơn tà của selen cũng gồm những phân tử vòng Se_8 giống như lưu huỳnh. Cả hai dạng đó có màu đỏ và tương đối dễ tan trong cacbon đisunfua. Khi làm bay hơi dung dịch selen trong cacbon đisunfua ở nhiệt độ dưới 72°*C*, selen tách ra dưới cả hai dạng tà phương và đơn tà và trên 72°*C* tách ra dưới dạng kim loại có màu xám. Selen tà phương và đơn tà khi được đun nóng đều chuyển sang selen xám là dạng tinh thể bền nhất. Tinh thể selen xám gồm những mạch chữ chi dài Se_n bện xoắn song song với nhau. Liên kết giữa các nguyên tử Se trong cùng một mạch là liên kết đơn khá bền, còn liên kết giữa các nguyên tử Se ở cạnh nhau của mạch này với mạch kia có tính chất của liên kết kim loại, cho nên selen xám tương tự với kim loại, nó có tính bán dẫn, độ dẫn điện của nó tăng lên rất mạnh (khoảng 1000 lần) khi được chiếu sáng. Lợi dụng tính chất này, người ta dùng selen xám làm tế bào quang điện ở trong các máy quang học và thiết bị báo hiệu và làm chỉnh lưu dòng điện xoay chiều. Selen vô định hình là chất bột màu nâu hung, được tạo nên khi khí SO_2 khử oxiaxit của selen. Nó gồm những mạch chữ chi Se_n có độ dài khác nhau và được sắp xếp một cách không có trật tự.

Dạng thù hình bền của telu là dạng trắng bạc đồng hình với selen xám. Cũng như selen xám, nó không tan trong một dung môi nào cả, gồm những mạch chữ chi Te_n của các nguyên tử telu và có tính bán dẫn. Tuy nhiên nó dòn và dễ nghiền thành bột. Telu vô định hình là chất bột màu hung, kém bền hơn selen vô định hình, ở 25°*C* chuyển sang dạng tinh thể.

Ở nhiệt độ cao, hơi của selen và telu gồm những phân tử thuận từ Se_2, Te_2. Độ bền nhiệt của những phân tử hai nguyên tử này giảm dần từ O_2 đến Te_2 phù hợp với chiều giảm của năng lượng liên kết giữa các nguyên tử :

O_2	S_2	Se_2	Te_2
494	322	267	226 *kJ/mol*.

Poloni là kim loại màu trắng bạc, về tính chất lí học giống với chì và bitmut.

Selen thiên nhiên gồm có sáu đồng vị bền và telu thiên nhiên, bảy đồng vị. Người ta cũng đã chế được những đồng vị phóng xạ của Se và Te. Poloni không có đồng vị bền mà có hơn mười hai đồng vị phóng xạ.

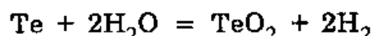
Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của Se, Te và Po :

	Se (xám)	Te (tinh thể)	Po
nđnc.^oC	217,6	450	252
nđs. ^oC	688	990	962

Tính kim loại của các nguyên tố nhóm VIA thể hiện rõ nhất ở poloni. Trong khi oxi và lưu huỳnh là chất cách điện, selen và telu là chất bán dẫn thì poloni là chất dẫn điện. Sự biến đổi như vậy cũng thể hiện ở trong tính chất hóa học.

Giống với lưu huỳnh, selen và telu tác dụng với nhiều kim loại tạo thành các selenua và telurua giống với các sunfua. Với hiđro, selen tác dụng ở nhiệt độ cao, telu không tác dụng. Selen và telu tác dụng với flo và clo ở nhiệt độ thường và với oxi khi đun nóng.

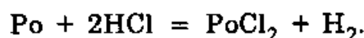
Selen không tác dụng với nước, telu tác dụng với hơi nước ở nhiệt độ 100 – 150^oC :



$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2$$

Selen và telu không tác dụng với axit nhưng poloni tác dụng như một kim loại.

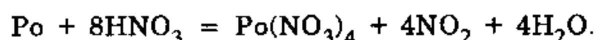
Ví dụ :



$$Po + 2HCl = PoCl_2 + H_2.$$

Với axit sunfuric đặc và axit nitric, Se và Te tác dụng giống như lưu huỳnh còn Po tác dụng như một kim loại.

Ví dụ :



$$Po + 8HNO_3 = Po(NO_3)_4 + 4NO_2 + 4H_2O.$$

Selen và telu cũng tan trong dung dịch kiềm giống như lưu huỳnh :



$$3E + 6KOH = K_2EO_3 + 2K_2E + 3H_2O.$$

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Trữ lượng của Se và Te ở trong vỏ Quả Đất là $1.10^{-5}\%$ và $1.10^{-7}\%$ tương ứng. Poloni là nguyên tố phóng xạ, trữ lượng của nó ở trong vỏ quả đất rất là bé (khoảng $2.10^{-15}\%$). Trong thiên nhiên selen và telu thường ở chung với các kim loại như Cu, Pb, Hg, Ag và Au. Những khoáng vật riêng của chúng rất ít khi gặp mà thường ở lẫn với những khoáng vật của lưu huỳnh dưới dạng tạp chất. Poloni thường gặp trong các khoáng vật của uran và thori.

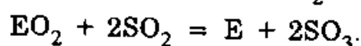
Telu được tìm ra trước selen. Năm 1798 nhà hóa học người Đức là Claprot. (M. Klaproth, 1743 – 1817) nghiên cứu tính chất của một nguyên tố đã biết trước đó 16 năm và đặt tên là tellur (telu) xuất phát từ chữ *tellus*, tiếng La Tinh có nghĩa là Quả Đất. Sở dĩ như vậy là vì trong thời gian đó các nhà thiên văn học phát hiện được một số hành tinh như uran, ceri (xeri), palađi, titan... Cũng vì lí do đó, nguyên tố được nhà hóa học Thụy Điển là Beczêliut (J.Berzelius) phát hiện năm 1817 ở trong chất thải của sản xuất axit sunfuric được đặt tên là selen (tiếng HiLạp *selen* là mặt trăng).

Poloni là nguyên tố phóng xạ được nhà hóa học người Ba Lan là Quiri (M. Curie, 1867 – 1934, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1903 và về hóa học năm 1911) phát hiện cùng với nguyên tố phóng xạ khác là rađi ở trong quặng uran. Nguyên tố đó được đặt tên là poloni để ghi nhớ Tổ Quốc của bà (*polinia* tiếng La Tinh là nước Ba Lan).

Ngoài việc dùng để làm tế bào quang điện, selen còn được dùng để chế thủy tinh màu đỏ tía. Telu được dùng để chế dây cáp chì (thêm 0,1% Te vào chì làm tăng độ bền của chì). Đồng vị ^{210}Po được dùng để làm nguồn hạt α.

Nguồn chủ yếu để khai thác Se và Te ở trong công nghiệp là bụi khói của lò đốt pirit trong sản xuất axit sunfuric và bùn anôt trong quá trình tinh chế đồng bằng phương pháp điện phân.

Dùng mangan đioxit MnO_2 để oxi hóa selen và telu ở trong các chất thải đó thành đioxit rồi tách đioxit ra và cho tác dụng với khí SO_2 theo phản ứng :



$$EO_2 + 2SO_2 = E + 2SO_3.$$

Đồng vị ^{210}Po có thể điều chế trong lò phản ứng nguyên tử (với lượng *mg* hoặc *g*) khi bắn chùm nơtron vào bitmut.

Hợp chất với hiđro

Các nguyên tố Se, Te và Po tạo nên với hiđro những hợp chất có công thức chung là H_2E giống với các phân tử H_2O và H_2S. ***Đihiđro selenua*** H_2Se và ***đihiđro telurua*** H_2Te là chất khí không màu, có mùi thối như H_2S và rất độc. Dưới đây là một số đặc điểm của các hợp chất H_2E kể cả H_2O và H_2S (bảng 29)

Bảng 29

Một số đặc điểm của H_2E

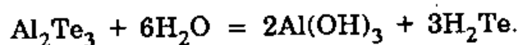
Hợp chất	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Góc HEH	104,5°	92,2°	91°	90°
Độ dài của liên kết E–H, *Å*	0,96	1,33	1,46	1,69
Năng lượng trung bình của liên kết E–H, *kJ/mol*	463	347	276	238
Nhiệt tạo thành ΔH^o, *kJ/mol*	–285,8	–21	33	99,7
Nhiệt độ nóng chảy, ^oC	0	–85,6	–65,7	–51
Nhiệt độ sôi, ^oC	100	–60,4	–41,4	–2
Hằng số phân li K_1 trong nước	$1,8.10^{-16}$	1.10^{-7}	$1,7.10^{-4}$	1.10^{-3}

Sự giảm góc HEH từ 104,5° ở H_2O đến 90° ở H_2Te là kết quả của sự giảm khả năng lai hóa sp^3 từ O đến Te. Liên kết E–H có độ dài tăng lên và năng lượng giảm xuống từ H_2O đến H_2Te làm cho độ bền nhiệt của phân tử giảm xuống : H_2O rất bền, H_2S bền, H_2Se tương đối bền, phân hủy ở trên 300°*C*, H_2Te kém bền, phân hủy dần ở nhiệt độ thường, còn H_2Po rất không bền, phân hủy ngay khi được tạo thành. Điều này cũng phù hợp với sự biến đổi nhiệt tạo thành của chúng : H_2O và H_2S là hợp chất phát nhiệt, còn H_2Se và H_2Te là hợp chất thu nhiệt.

Trong nước, H_2Se và H_2Te tan nhiều hơn so với H_2S. Dung dịch của chúng là những axit yếu và lực axit tăng lên từ H_2O đến H_2Te. Khả năng khử của hợp chất cũng tăng lên theo trật tự đó. Theo thế điện cực thì H_2Se và H_2Te phải khử được H_2O đến H_2, nhưng vì quá thế của hiđro khá lớn nên chúng vẫn tồn tại được ở trong dung dịch nước khi không có mặt của oxi.

H_2Se và H_2Te có thể điều chế bằng cách cho selenua và telurua của một số kim loại tác dụng với nước hay axit.

Ví dụ :

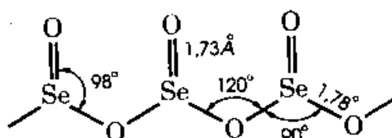


$$Al_2Te_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2Te.$$

H_2Po có thể phát hiện được (nhờ tính phóng xạ) ở trong khí thoát ra khi axit clohiđric tác dụng với kim loại magie đã có poloni kết tủa ở trên nó.

Oxit của selen, telu và poloni

Các đioxit EO_2. Khác với S, trạng thái lai hóa sp^2 rất không đặc trưng đối với Se, Te và Po cho nên các đioxit EO_2 đều là hợp chất polime. *Selen đioxit* SeO_2 là chất ở dạng những tinh thể không màu dễ bay hơi (thăng hoa ở 315°C) và gồm những mạch dài :



Telu đioxit TeO_2 là chất dạng tinh thể không màu, có mạng lưới ion kiểu rutin và nóng chảy ở 733°C. *Poloni đioxit* PoO_2 ở dạng tinh thể màu vàng, có mạng lưới ion kiểu florit, thăng hoa ở 885°C. Khi đun nóng dưới áp suất, selen đioxit nóng chảy thành chất lỏng màu vàng da cam. Hơi selen đioxit có màu vàng và gồm những phân tử SeO_2 tương tự với phân tử SO_2.

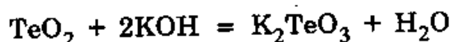
Trong dãy SeO_2 – TeO_2 – PoO_2, tính axit giảm xuống và tính bazơ tăng lên. Selen đioxit dễ tan trong nước tạo thành axit selenơ :



$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3.$$

Telu đioxit hầu như không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch kiềm tạo thành muối telurit.

Ví dụ :

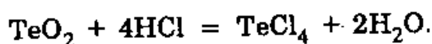


$$TeO_2 + 2KOH = K_2TeO_3 + H_2O$$

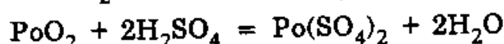
Còn poloni đioxit chỉ tan trong kiềm nóng chảy tạo thành muối polonit.

Telu đioxit và poloni đioxit còn có thể tan trong các dung dịch axit.

Ví dụ :



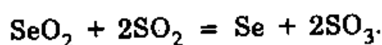
$$TeO_2 + 4HCl = TeCl_4 + 2H_2O.$$



$$PoO_2 + 2H_2SO_4 = Po(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Khác với SO_2, selen đioxit và telu đioxit là chất oxi hóa mạnh, dễ dàng bị khử đến selen và telu.

Ví dụ :



$$SeO_2 + 2SO_2 = Se + 2SO_3.$$

Selen đioxit và telu đioxit được điều chế bằng cách đun nóng để làm mất nước của H_2SeO_3 hoặc làm mất axit của $2TeO_2.HNO_3$, là những sản phẩm thu được khi cho selen hay telu tác dụng với axit nitric nóng.

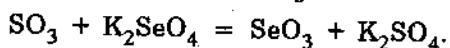
Poloni đioxit được tạo nên khi cho các nguyên tố tác dụng với nhau ở nhiệt độ 250°C.

Các trioxit EO_3 *Selen trioxit* SeO_3 là chất rắn không màu tồn tại dưới một vài dạng tinh thể, trong đó dạng amiăng giống với SO_3-β. *Telu trioxit* TeO_3 là chất rắn cũng tồn tại dưới một vài dạng : dạng vàng và dạng xám. Cả hai oxit này không bền với nhiệt, SeO_3 phân hủy giải phóng oxi ở trên 185°C và TeO_3, ở trên 400°C.

Giống với SO_3, SeO_3 cũng hút ẩm và tương tác mãnh liệt với nước tạo axit selenic. TeO_3 chỉ tan chậm trong nước nóng tạo thành dung dịch axit teluric và tan dễ trong dung dịch kiềm.

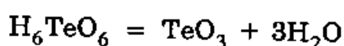
Cả hai trioxit đều có tính oxi hóa, mạnh nhất là SeO_3. Nó gây phản ứng nổ với các dung môi cho nên việc điều chế gặp khó khăn. Nó oxi hóa S đến SO_2, P đỏ đến P_4O_{10} và oxi hóa cả HCl ở nhiệt độ thường.

SeO_3 được điều chế bằng tương tác của SO_3 và kali selenat K_2SeO_4 :



$$SO_3 + K_2SeO_4 = SeO_3 + K_2SO_4.$$

TeO_3 được tạo nên khi đun nóng axit teluric ở nhiệt độ 300 - 350°C :



$$H_6TeO_6 = TeO_3 + 3H_2O$$

Oxiaxit của selen và telu

Axit selenơ (H_2SeO_3) là chất ở dạng những tinh thể lục phương không màu, chảy rữa khi để trong không khí ẩm nhưng bị vụn dần ở trong không khí khô.

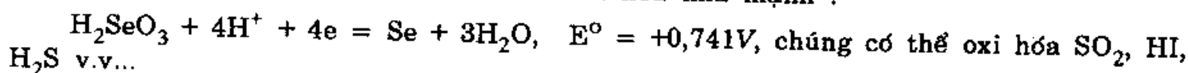
Axit telurơ (H_2TeO_3) không tách ra ở trạng thái tự do vì ngay khi tách ra từ dung dịch nó đã mất một phần nước tạo thành hiđrat $xTeO_2.y\,H_2O$ (x > y).

So với H_2SO_3 hai axit này bền hơn nhiều, tuy nhiên chúng vẫn kém bền với nhiệt. Khi đun nóng nhẹ, chúng rất dễ mất nước biến thành anhiđrit EO_2.

Axit selenơ là axit yếu ($K_1 = 2.10^{-3}$ và $K_2 = 5.10^{-9}$), nó cho hai loại muối : *hiđroselenit* chứa anion $HSeO_3^-$ và *selenit* chứa anion SeO_3^{2-}.

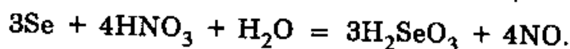
Axit telurơ là chất lưỡng tính : tan trong kiềm cho muối *telurit* và tan trong axit cho muối Te(IV).

Axit selenơ và muối của nó là chất oxi hóa khá mạnh :



$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se + 3H_2O$, $E^o = +0{,}741V$, chúng có thể oxi hóa SO_2, HI, H_2S v.v...

Axit selenơ có thể điều chế bằng cách hòa tan selen bột trong axit nitric loãng :



$$3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO.$$

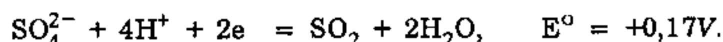
Axit selenic (H_2SeO_4). Axit selenic là chất ở dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở 58°C. Nó rất giống với axit sunfuric về khả năng tạo thành hiđrat, về độ mạnh của axit và về tính chất của muối. Nó hút nước mạnh và biến nhiều chất hữu cơ thành than. Khi kết tinh từ dung dịch, nó có thể tách ra ở dạng khan hoặc dạng hiđrat $H_2SeO_4.H_2O$ (nđnc. 26°C). Ngoài ra người ta còn biết được những hiđrat : $H_2SeO_4.2H_2O$ (nđnc. là -24°C). $H_2SeO_4.4H_2O$ (nđnc. là -52°C) và $H_2SeO_4.6H_2O$(nđnc. là -68°C). Axit selenic là axit mạnh, nó cho hai loại muối : *hiđroselenat* chứa anion $HSeO_4^-$ và *selenat* chứa anion SeO_4^{2-}. Muối selenat giống muối sunfat một cách kì lạ :

hiđrat hóa như nhau, có độ tan như nhau, đồng hình với nhau, tạo nên phèn và thay thế nhau ở trong phèn.

Tuy nhiên axit selenic kém bền hơn axit sunfuric, trên 200°C phân hủy giải phóng oxi, do đó axit selenic là chất oxi hóa mạnh hơn axit sunfuric :



$$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SeO_3 + H_2O, \quad E^o = +1,15V$$



$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = SO_2 + 2H_2O, \quad E^o = +0,17V.$$

nhưng tốc độ của những phản ứng thường rất bé.

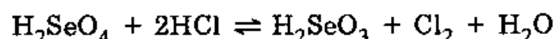
Axit selenic khan có thể hòa tan không những bạc mà cả vàng nữa.

Ví dụ :



$$2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O$$

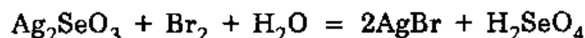
Nó có thể tác dụng với dung dịch axit clohiđric đậm đặc :



$$H_2SeO_4 + 2HCl \rightleftharpoons H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$$

Cho nên hỗn hợp H_2SeO_4 và HCl là chất oxi hóa rất mạnh, có thể hòa tan vàng và platin. Axit selenic (và muối của nó) có thể điều chế bằng tương tác của selenit với những chất oxi hóa rất mạnh.

Ví dụ :



$$Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O = 2AgBr + H_2SeO_4$$

Axit teluric (H_6TeO_6). Axit teluric hoàn toàn khác với axit sunfuric và axit selenic về thành phần và tính chất và giống với axit antimonic. Nó là chất ở dạng tinh thể không màu, ít tan trong nước lạnh và tan được trong nước nóng. Khi kết tinh từ dung dịch ở nhiệt độ dưới 10°C, nó tách ra dưới dạng hiđrat $H_6TeO_6.4H_2O$ và nhiệt độ thường, dưới dạng H_6TeO_6. Axit teluric là axit rất yếu và không thể chuẩn độ được bằng NaOH. Những nguyên tử H trong phân tử H_6TeO_6 có thể thay thế một phần hoặc hoàn toàn bằng nguyên tử kim loại. Người ta đã biết được những muối telurat trung tính như Ag_6TeO_6 và Hg_3TeO_6 nhưng với những cation kim loại có bán kính lớn thì chỉ biết được những muối axit như KH_5TeO_6 và $K_2H_4TeO_6$.

Khi đun nóng trong bình kín ở nhiệt độ 140°C, axit orthoteluric H_6TeO_6 chuyển sang một dạng thù hình khác ứng với công thức kinh nghiệm là H_2TeO_4. Đây là một chất lỏng nhớt có thể trộn lẫn hoàn toàn với nước và khi để lâu trong dung dịch nước, nó chuyển dần sang dạng ortho.

Axit orthoteluric là chất oxi hóa khá mạnh, kém hơn axit selenic và tốc độ của những phản ứng của nó cũng thường rất bé.

Axit orthoteluric (và muối của nó) có thể điều chế bằng tương tác của telu hay TeO_2 với những chất oxi hóa mạnh như H_2O_2, Na_2O_2, CrO_3 v.v...

CHƯƠNG VIII

CÁC HALOGEN

Nhóm VIIA của bảng tuần hoàn gồm các nguyên tố flo (F), clo (Cl), brom (Br), iot (I) và atatin (At), được gọi chung là *halogen* (tiếng Hilạp *halogennao* có nghĩa là tạo nên muối ăn). Một số đặc điểm của nguyên tử halogen được trình bày ở trong bảng 30.

Bảng 30

Một số đặc điểm của nguyên tử các halogen

Nguyên tố	Số thứ tự	Bán kính nguyên tử Å	Cấu hình electron	Năng lượng ion hóa I, *eV*				Ái lực electron *eV*	Độ điện âm
				I_1	I_2	I_3	I_4		
F	9	0,64	$[He]2s^22p^5$	17,418	34,98	62,64	87,14	3,58	3,98
Cl	17	0,99	$[Ne]3s^23p^5$	13,01	23,80	39,90	53,5	3,81	3,16
Br	35	1,14	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	11,84	21,6	35,9	47,3	3,56	2,96
I	53	1,33	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	10,454	19,09	33	–	3,29	2,66
At	85	1,4	$[Xe]5d^{10}6s^26p^5$	9,5	20,1	29,3	–	–	2,2

Các nguyên tử halogen X chỉ còn thiếu một electron nữa ở lớp ngoài cùng là có được vỏ electron bền của khí hiếm, nên dễ dàng kết hợp thêm một electron tạo thành ion X^- mang một điện tích âm hoặc dễ tạo nên một liên kết cộng hóa trị –X. Do đó halogen là những nguyên tố không – kim loại rất điển hình. Tính chất của bản thân các halogen cũng như của các hợp chất của chúng giống với nhau nhiều và biến đổi khá đều đặn ở trong nhóm. Tuy nhiên giữa flo và clo có sự khác biệt nhau nhiều hơn, sự khác biệt này nằm trong sự khác biệt chung giữa nguyên tố chu kì 2 và nguyên tố chu kì 3.

Năng lượng ion hóa rất cao của flo giải thích sự không tồn tại của ion flo dương, nhưng hi vọng rằng các ion dương của clo, brom và iot có thể tồn tại. Một dẫn chứng tốt là sự có mặt cation I^+ tự do ở trong dung dịch của ICl trong axit sunfuric đặc hay trong oleum. Ngoài ra còn có một số hợp chất trong đó iot ở dạng cation 1+ như ICN, $IClO_4$, ICH_3COO và ở dạng cation 3+ như IPO_4, $I(CH_3COO)_3$.

Trong hợp chất với hầu hết nguyên tố, các halogen có số oxihóa –1. Flo không có số oxi hóa dương, còn các halogen khác có số oxi hóa dương từ +1 đến +7 ở trong các hợp chất với những nguyên tố âm điện hơn như F, O và N. Từ flo đến iot, số phối trí của các halogen trong các hợp chất tăng lên : flo thường chỉ tạo nên một liên kết nhưng trong những hợp chất có cầu flo như $(SbF_5)_n$ (xem antimon) và $(ReF_2)_n$ flo có số phối

trí bằng 2 ; clo có số phối trí bằng 4 trong ion ClO_4^- ; brom, bằng 5 trong BrF_5 và iot, bằng 6 và 7 trong H_5IO_6 và IF_7. Điều này được giải thích bằng sự tham gia càng nhiều hơn của obitan d vào các kiểu lai hóa của các obitan nguyên tử. Việc sử dụng obitan d về nguyên tắc có thể dẫn đến sự tạo thành những liên kết kép trong phân tử clo, brom và iot.

Trong các halogen, atatin là nguyên tố không có ở trong thiên nhiên, nó vừa được tổng hợp nhân tạo và lượng điều chế được cũng rất bé cho nên chưa được nghiên cứu nhiều về tính chất.

Đơn chất

Tính chất lí hóa học của các halogen. Một vài tính chất của các halogen được trình bày ở bảng 31

Bảng 31

Một số tính chất của các halogen

Nguyên tố	Nđnc. °C	Nđs. °C	Năng lượng liên kết X–X *kJ/mol*	Độ dài liên kết X–X *Å*	Nhiệt hiđrat hóa của X^- ΔH_{hi}. *kJ/mol*	Thế điện cực chuẩn E^o, *V*
F	-219,6	-187,9	159	1,42	-506	2,87
Cl	-101,9	-34,1	242	1,99	-376	1,36
Br	-7,3	58,2	192	2,28	-343	1,07
I	113,6	184,5	150	2,67	-297	0,54
At	–	–	117	–	–	–

Ở cả ba trạng thái rắn, lỏng và khí, các halogen đều gồm những phân tử hai nguyên tử X_2. Những phân tử X_2 có một cấu hình electron chung là :

$$(\sigma_s^{lk})^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\sigma_z^{lk})^2\ (\pi_x^{lk})^2\ (\pi_y^{lk})^2\ (\pi_x^*)^2\ (\pi_y^*)^2\ ,$$

nghĩa là hai nguyên tử halogen liên kết với nhau bằng một liên kết σ. Tuy nhiên trong các phân tử Cl_2, Br_2 và I_2, ngoài liên kết σ còn có một phần của liên kết π tạo nên bởi sự che phủ của obitan d trống của nguyên tử halogen này với obitan p có cặp electron của nguyên tử halogen kia. Flo không có khả năng tạo thành π đó, cho nên năng lượng liên kết trong phân tử F_2 bé hơn so với trong phân tử Cl_2. Từ Cl_2 đến I_2, năng lượng của liên kết giảm dần khi độ dài của liên kết tăng lên. Từ F_2 đến I_2 độ bền nhiệt biến đổi phù hợp với chiều biến đổi của năng lượng liên kết X–X trong phân tử : F_2 bắt đầu phân hủy thành nguyên tử ở 450°*C*, Cl_2 ở 800°*C*, Br_2 ở 600°*C* và iot ở 400°*C*.

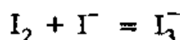
Trong halogen rắn và lỏng, các phân tử X_2 liên kết với nhau bằng lực Van de Van. Lực này tăng lên theo chiều tăng của khối lượng và khả năng bị cực hóa của phân tử halogen nên từ flo đến atatin, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng lên. Ở các điều kiện thường, flo và clo là chất khí, brom là chất lỏng, iot và atatin là chất rắn. Khí flo hầu như không có màu, lớp dày có màu lục nhạt, khí clo có màu lục–vàng, brom lỏng có màu đỏ–nâu, iot rắn có màu đen–tím và ánh kim, còn atatin có dạng kim loại. Trừ atatin, tất cả các halogen đều có mùi xốc khó chịu và rất độc. Brom gây bỏng da rất khó chữa.

Iot rắn có áp suất hơi rất lớn nên ở nhiệt độ thường, nó bay hơi rõ rệt và khi đun nóng nhanh, nó thăng hoa mà không nóng chảy. Hơi iot có màu tím và hóa rắn khi được làm lạnh. Trong kĩ thuật, người ta lợi dụng tính thăng hoa này để tinh chế iot.

Là chất không có cực, các halogen tan tương đối ít ở trong nước, 1*l* nước ở 25°*C* có thể hòa tan 6,4*g* clo, 33,6 g brom và 0,33*g* iot. Khi làm lạnh dung dịch nước, các halogen tách ra dưới dạng tinh thể hiđrat $X_2.8H_2O$. Đây là những *hợp chất bao* được tạo nên nhờ sự xâm nhập của phân tử halogen vào trong khoảng trống của những tập hợp gồm những phân tử nước liên kết với nhau bằng liên kết hiđro.

Lực tương tác giữa phân tử X_2 và các phân tử H_2O là lực Van de Van. Các halogen tan nhiều trong những dung môi hữu cơ như benzen, cacbon đisunfua, cacbon tetraclorua, ete và rượu. Bởi vậy người ta thường dùng những dung môi hữu cơ không trộn lẫn với nước để chiết brom và iot ra khỏi các hỗn hợp.

Trong những dung môi hữu cơ mà phân tử không chứa oxi (như benzen, etxăng, cacbon đisunfua) iot cho dung dịch màu tím, còn trong những dung môi mà phân tử có chứa oxi (như rượu, ete và axeton) iot cho dung dịch màu nâu. Trong dung dịch màu tím, iot ở dạng phân tử I_2 giống như trong trạng thái hơi, còn trong dung dịch màu nâu iot tạo nên với dung môi những sonvat không bền. Trong dung dịch tinh bột loãng, iot dù chỉ những dấu vết cũng cho màu xanh thẫm, cho nên hóa học phân tích dựa vào tính chất này để phát hiện ra iot. Màu xanh đó biến mất khi đun nóng và trở lại khi để nguội. Giữa iot và tinh bột không có phản ứng hóa học xảy ra mà iot xâm nhập vào những lỗ trống của những phân tử khổng lồ của tinh bột. Iot có thể tan nhiều trong nước có chứa iođua nhờ tạo nên phản ứng kết hợp :



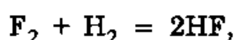
$$I_2 + I^- = I_3^-$$

Dung dịch chứa ion I_3^- có màu nâu và có tính chất của một hỗn hợp phân tử I_2 và ion I^-.

Tính chất hóa học điển hình của các halogen là oxi hóa mạnh. Hoạt tính đó giảm dần từ flo đến atatin, phù hợp với chiều giảm độ điện âm và thế điện cực chuẩn của các halogen. Flo tuy có ái lực electron bé hơn clo nhưng do có năng lượng của liên kết F – F cũng bé hơn so với liên kết Cl – Cl cho nên vẫn hoạt động hơn clo.

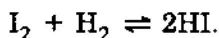
Flo có thể tác dụng với tất cả các nguyên tố trừ O và N ; clo tác dụng với hầu hết nguyên tố trừ O, N, C và Ir ; brom tác dụng với số nguyên tố giống như clo nhưng các phản ứng xảy ra kém mãnh liệt hơn ; iot chỉ tác dụng trực tiếp với một số nguyên tố ít hơn.

Với cùng một nguyên tố, phản ứng của các halogen xảy ra theo một mức độ mãnh liệt giảm dần từ flo đến iot. Ví dụ với hiđro, flo cho phản ứng nổ mạnh ngay ở nhiệt độ rất thấp (–252°*C*) :



$$F_2 + H_2 = 2HF,$$

clo cho phản ứng nổ khi được chiếu ánh sáng có giàu tia tử ngoại ở nhiệt độ thường hoặc khi đun nóng, brom tác dụng ở nhiệt độ cao hơn và không gây nổ, còn iot cho phản ứng thuận nghịch :



$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI.$$

Chiều biến đổi như vậy phù hợp với chiều biến đổi nhiệt tạo thành của các hiđro halogenua:

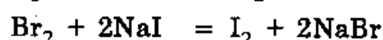
	HF	HCl	HBr	HI
ΔH^o, *kJ/mol*	–288,6	–92,3	–35,98	25,9

Một halogen hoạt động có thể tác dụng với muối halogenua giải phóng ra halogen kém hoạt động hơn. Khí flo khô có thể đẩy clo ra khỏi muối clorua. Ở trong dung dịch, clo có thể đẩy brom ra khỏi muối bromua, brom đẩy được iot ra khỏi iođua :

Ví dụ :

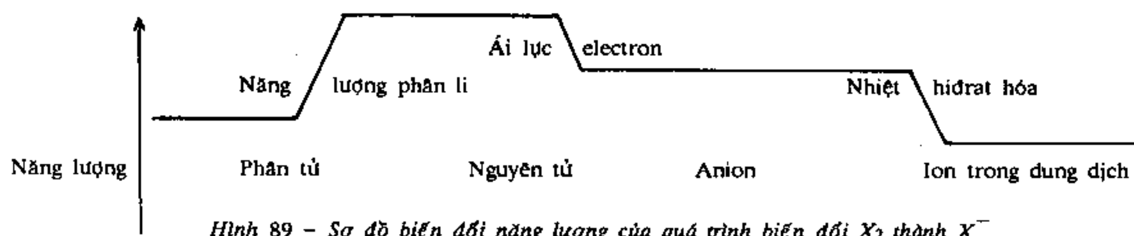


$$Cl_2 + 2NaBr = Br_2 + 2NaCl$$



$$Br_2 + 2NaI = I_2 + 2NaBr$$

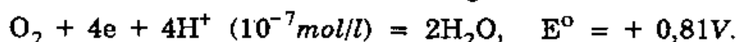
Tính chất này phù hợp với sự giảm thế điện cực chuẩn từ flo đến iot. Như đã biết, quá trình biến các phân tử X_2 ở trong dung dịch thành anion X^- phụ thuộc vào năng lượng phân li của phân tử thành nguyên tử (năng lượng của liên kết X – X), ái lực electron và năng lượng hiđrat hóa của anion X^- (hình 89)



Hình 89 – Sơ đồ biến đổi năng lượng của quá trình biến đổi X_2 thành X^-

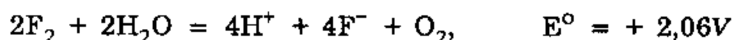
Flo tuy có ái lực electron bé hơn clo nhưng ion F^- có năng lượng hiđrat hóa lớn hơn nhiều so với ion Cl^- cho nên ở trong dung dịch flo là chất oxi hóa mạnh hơn clo. Cụ thể là thế điện cực chuẩn tiếp tục giảm xuống phù hợp với chiều giảm năng lượng phân li của phân tử X_2, ái lực elctron của nguyên tử X và năng lượng hiđrat hóa của anion X^-.

Khi tan trong nước, các halogen có tác dụng với nước. Nhìn vào thế điện cực chuẩn của halogen và thế điện cực chuẩn của oxi ở trong nước :



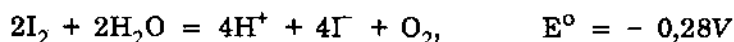
$$O_2 + 4e + 4H^+ \ (10^{-7} mol/l) = 2H_2O, \quad E^o = +0,81V.$$

dễ dàng thấy ngay rằng flo tác dụng mãnh liệt với nước giải phóng oxi :



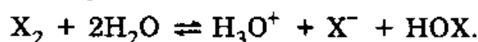
$$2F_2 + 2H_2O = 4H^+ + 4F^- + O_2, \quad E^o = +2,06V$$

trong khi iot không tác dụng như vậy vì :

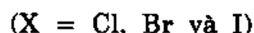


$$2I_2 + 2H_2O = 4H^+ + 4I^- + O_2, \quad E^o = -0,28V$$

Với clo và brom, quá trình oxi hóa nước giải phóng oxi có thể xảy ra được về mặt nhiệt động học nhưng đòi hỏi những năng lượng hoạt hóa cao hơn cho nên phản ứng xảy ra theo một hướng khác :



$$X_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^- + HOX.$$



$$(X = Cl, Br \text{ và } I)$$

với hằng số cân bằng K là : $4,2.10^{-4}$ đối với Cl_2, $7,2.10^{-9}$ đối với Br_2 và $2,0.10^{-13}$ đối với I_2, nghĩa là từ clo đến iot cân bằng chuyển dịch về phía bên trái. Nồng độ cân bằng của các ion và phân tử ở trong dung dịch bão hòa halogen ở 25°C được trình bày trong bảng 32.

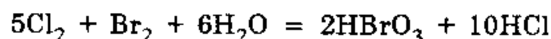
Bảng 32

Nồng độ cân bằng *(mol/l)* của các halogen ở 25°C

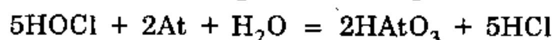
	Cl_2	Br_2	I_2
$[X_2]$	0,061	0,21	0,0013
$[H_3O^+] = [X^-] = [HOX]$	0,030	$1,15.10^{-3}$	$0,4.10^{-6}$

Khả năng khử không thể hiện ở flo và clo nhưng tăng lên dần từ brom đến atatin khi chúng tác dụng với những chất oxi hóa mạnh.

Ví dụ :

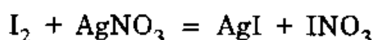


$$5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl$$

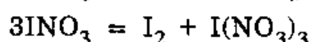


$$5HOCl + 2At + H_2O = 2HAtO_3 + 5HCl$$

Iot còn có khả năng tạo nên những hợp chất trong đó iot ở dạng cation. Ví dụ như trong rượu etylic khan, iot tạo nên iot nitrat $I(NO_3)_3$ là hợp chất kém bền phân hủy ở dưới 0°C :



$$I_2 + AgNO_3 = AgI + INO_3$$



$$3INO_3 = I_2 + I(NO_3)_3$$

Người ta đã biết được một số hợp chất tương tự bền hơn như $I_2(SO_4)_3$, $I(CH_3COO)_3$, $I(ClO_4)_3$, IPO_4. Có thể xem những hợp chất này là muối của I^{3+}. Khi điện phân dung dịch các muối đó trong dung môi không phải là nước, iot tách ra ở cực âm.

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế. Là những nguyên tố rất hoạt động, các halogen không tồn tại tự do ở trong thiên nhiên. Flo và clo là những nguyên tố tương đối phổ biến, trữ lượng của mỗi nguyên tố đó ở trong vỏ Quả Đất là vào khoảng 0,02% tổng số nguyên tử. Brom và iot kém phổ biến hơn, trữ lượng của brom là 3.10^{-5}% và của iot là 4.10^{-6}%. Phần lớn flo tập trung trong hai khoáng vật chính là florit (CaF_2) và criolit (Na_3AlF_6). Clo tồn tại chủ yếu dưới dạng muối ăn NaCl có ở trong nước biển hoặc trong mỏ muối (do biển và hồ nước mặn bị vùi lấp tạo nên), brom và iot thường ở chung với clo trong nước biển và nước của những hồ nước mặn. Nước biển chứa khoảng 2% clo, 0,007% brom và 0,000005% iot. Trong nước của giếng khoan dầu mỏ có khoảng 0,01 – 0,5% brom và khoảng 0,0001 – 0,0030% iot. Iot còn có trong một số rong biển. Trong cơ thể người, flo có ở trong xương và men răng, clo có ở trong máu dưới dạng NaCl và ở trong dịch vị dưới dạng HCl, iot ở trong tuyến giáp trạng còn brom chỉ có dưới dạng vết.

Hợp chất đầu tiên của flo mà người ta biết là florit (CaF_2). Có tên như vậy là vì chất đó làm cho xỉ luyện kim dễ nóng chảy (tiếng Latinh *fluo* nghĩa là chảy). Năm 1771 khi cho axit sunfuric tác dụng với CaF_2, ông Silơ thu được một axit . Lavoaziê gọi axit đó là axit fluoric với giả thiết hợp chất đó là oxit của một nguyên tố chưa biết. Mãi đến năm 1810, nhà hóa học người Anh là Đêvi (H. Davy, 1778 – 1829) chứng minh được rằng axit đó là hợp chất của một nguyên tố mới với hiđro. Về sau người ta gọi nguyên tố đó là *fluor* (chúng ta phiên âm là *flo*).

Năm 1774 lần đầu tiên thu được một khí màu vàng-lục khi cho axit clohiđric tác dụng với MnO_2. Nhưng khí đó không được thừa nhận ngay là một đơn chất. Lavoaziê cho rằng khí đó cũng là oxit của một nguyên tố chưa biết. Đến năm 1810, Đêvi mới chứng minh được khí đó không có oxi mà là một đơn chất và đặt tên nguyên tố đó là *chlorine* (tiếng Hi Lạp *chlôrus* là màu vàng lục). Về sau nhà hóa học Pháp là Gay-Luyxăc thay tên gọi đó bằng *chlore* (chúng ta phiên âm là *clo*).

Năm 1825 nhà hóa học trẻ người Pháp là Bala (A. Balard, 1802 – 1876) đã tách được brom khi cho khí clo tác dụng với nước đã ngâm tro của rong biển. Tên gọi *brom* là xuất phát từ mùi hôi của nó (tiếng Hi Lạp *bromos* có nghĩa là hôi).

Iot lần đầu tiên được Cuôctoa (B. Courtoie, 1777 – 1838, người Pháp) chủ nhân của một xưởng diêm tiêu phát hiện vào năm 1811. Khi đổ axit sunfuric đặc vào nước muối còn lại sau khi đã tách sôđa khỏi tro rong biển, có một lần ông thấy bay lên một hơi

màu tím có mùi giống clo. Đến những năm 1813 – 1814, hai nhà hóa học Gay Luyxăc và Đêvi mới xác định được bản chất nguyên tố của chất mới đó. Các ông đặt tên cho nguyên tố đó iot (tiếng Hi Lạp *iôdês* có nghĩa là tím).

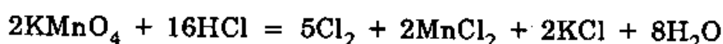
Trong thực tế flo được dùng để điều chế freon (CF_2Cl_2) dùng trong các tủ lạnh và nhà làm lạnh trong công nghiệp, điều chế các polime chứa flo rất bền đối với hóa chất. Flo lỏng và một số hợp chất của flo dùng làm chất oxi hóa nhiên liệu tên lửa. Dựa vào tính dễ bay hơi của uran hexaflorua (UF_6 sôi ở $5,65^oC$) người ta dùng khí F_2 trong việc phân chia các đồng vị của uran. Clo được dùng nhiều để tẩy trắng vải và bột giấy, sát trùng nước ăn, tổng hợp axit clohiđric và được dùng trong nhiều ngành công nghiệp hóa học. Brom được dùng chủ yếu để cho thêm vào etxăng chạy động cơ. Iot được dùng để làm dược phẩm và dùng trong phân tích hóa học.

Nguyên tắc chung của những phương pháp điều chế halogen tự do là oxi hóa muối halogenua (chứa anion X^-) bằng các chất oxi hóa mạnh hoặc bằng dòng điện.

Flo có tính oxi hóa mạnh nhất trong tất cả các chất nên phương pháp duy nhất dùng để điều chế flo trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm là điện phân muối florua nóng chảy. Vì thế điện cực chuẩn của flo rất lớn, quá trình điện phân ở đây không thể thực hiện ở trong dung dịch nước được. Thực tế trong công nghiệp, người ta điện phân hỗn hợp KF + 3HF dễ nóng chảy (66^oC) ở trong thùng điện phân làm bằng thép hoặc đồng với cực âm cũng bằng thép hay đồng và cực dương bằng than. Sản phẩm thu được là F_2 và H_2.

Trong công nghiệp, clo cũng được điều chế theo phương pháp điện phân. Người ta điện phân dung dịch NaCl trong thùng điện phân có hoặc không có màng ngăn (xem Điều chế natri hiđroxit). Trong phòng thí nghiệm, clo được điều chế bằng tác dụng của axit clohiđric với một trong những chất oxi hóa mạnh như $KMnO_4$, MnO_2, $CaOCl_2$, v.v...

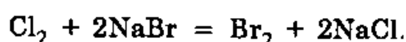
Ví dụ :



$$2KMnO_4 + 16HCl = 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

Phương pháp thường dùng để điều chế brom và iot ở trong công nghiệp cũng như ở trong phòng thí nghiệm là dùng khí clo đẩy brom, iot ra khỏi dung dịch muối bromua, iođua.

Nguồn chính để sản xuất brom trong công nghiệp là nước biển và nước hồ muối. Axit hóa nước biển (hay nước hồ muối) bằng axit sunfuric và cho khí clo sục qua :



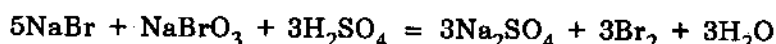
$$Cl_2 + 2NaBr = Br_2 + 2NaCl.$$

Chưng cất dung dịch đồng thời dùng dòng không khí để lôi cuốn brom đi vào dung dịch sôđa cho đến khi bão hòa :



$$3Br_2 + 3Na_2CO_3 = 5NaBr + NaBrO_3 + 3CO_2.$$

Sau cùng axit hóa dung dịch bằng axit sunfuric :



$$5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 3Br_2 + 3H_2O$$

Nguồn chính để điều chế iot trong công nghiệp là nước của lỗ khoan dầu mỏ và rong biển. Chẳng hạn người ta phơi khô rong biển, đốt thành tro, ngâm tro trong nước để hòa tan hết các muối. Gạn lấy dung dịch, đem cô cho đến khi các muối kết tinh ; phần lớn muối clorua và sunfat lắng xuống, còn muối iođua ở lại trong dung dịch. Cho dung dịch sau cùng này tác dụng với một lượng khí clo đã tính trước (không lấy dư) hoặc với MnO_2 và H_2SO_4 .

Hiđro halogenua HX (X = F, Cl, Br và I)

Ở điều kiện thường, tất cả các hiđro halogenua đều là khí không màu. Một số đặc điểm của chúng được trình bày ở trong bảng 33.

Bảng 33

Một số đặc điểm của hidro halogenua

Tính chất	HF	HCl	HBr	HI
Năng lượng liên kết H–X, *kJ/mol*	565	431	364	297
Độ dài liên kết H–X, *Å*	0,92	1,27	1,41	1,60
Momen lưỡng cực μ, *D*	1,98	1,07	0,79	0,38
Nhiệt độ nóng chảy, ^oC	–83	–114,2	–88	–50,8
Nhiệt độ sôi, ^oC	+19,5	–84,9	–66,7	–35,8
Độ phân li trong dung dịch 0,1N, %	9	92,6	93,5	95

Trong dãy HF – HCl – HBr – HI, độ dài liên kết tăng lên và năng lượng liên kết giảm xuống làm cho độ bền nhiệt của phân tử giảm xuống mạnh : HF chỉ phân hủy rõ rệt thành đơn chất ở trên 3500^oC trong khi ở 1000^oC độ phân hủy của HCl là 0,014% của HBr là 0,5% và của HI là 33%.

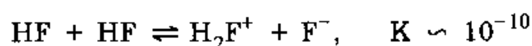
Từ HCl đến HI, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng lên dần theo chiều tăng của khối lượng phân tử. Riêng HF có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao một cách bất thường. Điều đó như đã biết trong trường hợp H_2O và NH_3 là do hiện tượng trùng hợp phân tử nhờ liên kết hiđro mà sinh ra :



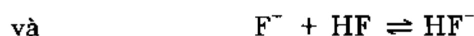
$$nHF \rightarrow (HF)_n \quad , \quad (n = 2 \text{ đến } 6)$$

Năng lượng của liên kết hiđro trong trường hợp này là lớn nhất. Khác với nước và amoniac, phân tử của chúng chỉ trùng hợp trong trạng thái rắn và lỏng, trong hiđro florua các phân tử còn trùng hợp cả ở trạng thái khí nữa. Đến trên 90^oC, khí hiđro florua mới gồm có hoàn toàn những phân tử đơn HF.

Liên kết hidro vững bền giữa các phân tử HF trong hiđro florua lỏng làm cho hiđro florua lỏng có hằng số điện môi lớn (ε = 40 ở 0^oC) và là dung môi ion hóa tốt (sau H_2O) đối với nhiều chất vô cơ và hữu cơ. Bản thân hiđro florua lỏng tinh khiết tự ion hóa như sau :

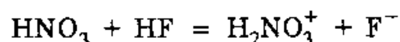


$$HF + HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^-, \quad K \sim 10^{-10}$$



và $$F^- + HF \rightleftharpoons HF_2^-$$

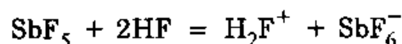
Muối *florua* khi tan trong hiđro florua lỏng làm tăng nồng độ của F^- là chất bazơ. Những axit mạnh như HNO_3 cũng là bazơ trong hiđro florua lỏng :



$$HNO_3 + HF = H_2NO_3^+ + F^-$$

Những chất rất dễ nhận ion F^- như BF_3, AsF_3, SbF_5 và SnF_4 là axit trong hiđro florua lỏng :

Ví dụ :



$$SbF_5 + 2HF = H_2F^+ + SbF_6^-$$

Là hợp chất có cực, các hiđro halogenua tan rất nhiều ở trong nước. Hiđro florua tan vô hạn ở trong nước, các halogenua khác có độ tan lớn và xấp xỉ với nhau (1*l* nước ở 0^oC hòa tan 500*l* khí HCl). Do có độ tan lớn trong nước, các hiđro halogenua bốc khói ở trong không khí ẩm. Các hiđro halogenua tạo nên với nước những hỗn hợp đồng sôi có thành phần và nhiệt độ sôi xác định :

	HF	HCl	HBr	HI
Thành phần % (về khối lượng)...	35,4	20,2	47	57
Nhiệt độ sôi, ^oC...	120	110	126	127

Trên thị trường thường có dung dịch HF 40% và dung dịch HCl 37% (tỉ khối là 1,19).

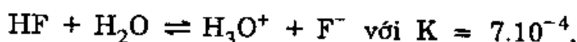
Khi được làm lạnh, dung dịch HX đậm đặc cho những hiđrat tinh thể chứa từ 1 đến 6 phân tử H_2O và bền ở nhiệt độ thấp. Ví dụ dung dịch HCl cho những hiđrat $HCl.H_2O$, $HCl.2H_2O$, và $HCl.3H_2O$ nóng chảy phân hủy ở −15, −18 và -25^oC tương ứng.

Dung dịch nước của các hiđro halogenua là những axit và được gọi là *axit halogenhiđric* :



$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$$

Như đã thấy qua độ phân li trong dung dịch 0,1N, axit clohiđric, axit bromhiđric và axit iothiđric đều thuộc những axit mạnh nhất. Riêng axit flohiđric là axit yếu vì ngoài quá trình phân li kém của HF gây nên chủ yếu bởi năng lượng liên kết H − F rất lớn :



$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^- \text{ với } K = 7.10^{-4},$$

Còn có thêm quá trình kết hợp của ion F^- với phân tử HF :

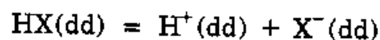


$$F^- + HF \rightleftharpoons HF_2^- \text{ với } K = 5.$$

Vì lí do đó, khi tác dụng với các chất kiềm như NaOH hay KOH, axit flohiđric không tạo nên muối florua trung tính mà tạo nên muối hiđro florua như $NaHF_2$ hay KHF_2.

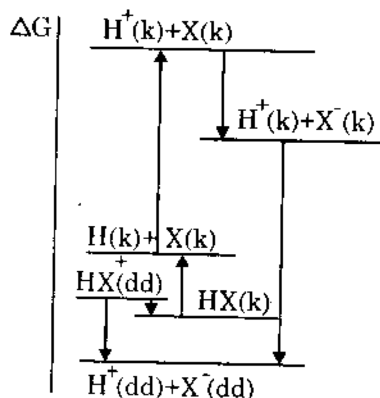
Nguyên nhân chủ yếu làm tăng độ mạnh của axit trong dãy HF − HCl − HBr − HI là sự giảm độ bền của liên kết H − X ở trong dãy (X = halogen).

Chúng ta có thể tính biến thiên năng lượng Gip của quá trình phân li của axit trong dung dịch :



$$HX(dd) = H^+(dd) + X^-(dd)$$

theo chu trình nhiệt động học (hình 90, bảng 34). Chu trình đó gồm các quá trình : phân tử HX bay hơi, phân tử HX phân hủy thành nguyên tử, nguyên tử H ion hóa, nguyên tử X kết hợp electron, các ion H^+ và X^- hiđrat hóa.



Hình 90 − Chu trình nhiệt động học của quá trình axit phân li trong nước : $HX\ (dd) = H^+\ (dd) + X^-\ (dd)$

Bảng 34.

Biến thiên năng lượng Gip của quá trình phân li thành ion

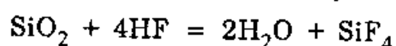
Quá trình		ΔG^o_{298}, *kJ/mol*			
		HF	HCl	HBr	HI
HX (dd)	= HX (k)	24	-4	-4	-4
HX (k)	= H (k) + X (k)	537	405	340	269
H (k)	= H^+(k) + e	1324	1324	1324	1324
X (k) + e	= X^-(k)	-349	-368	-344	-316
H^+(k) + X^-(k)	= H^+(dd) + X^-(dd)	-1518	-1398	-1368	-1334
HX (dd)	= H^+(dd) + X^-(dd)	18	-41	-52	-61

Áp dụng hệ thức $\Delta G^o = -RT\ln K$ chúng ta tính được hằng số phân li của các axit trong dung dịch nước :

Axit...	HF	HCl	HBr	HI
K...	$7{,}8.10^{-4}$	$1{,}5.10^{7}$	$1{,}2.10^{9}$	$4{,}9.10^{10}$

Trên đây là những giá trị lí thuyết của các hằng số K của HX.

Khác với mọi axit khác, axit flohiđric là axit duy nhất tác dụng với silic đioxit :

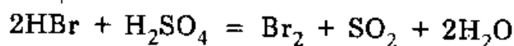


$$SiO_2 + 4HF = 2H_2O + SiF_4$$

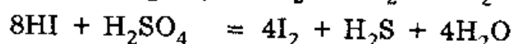
Rồi silic tetraflorua tác dụng với HF dư tạo thành axit hexaflosilixic H_2SiF_6 tan trong nước.

Axit flohiđric cũng tác dụng với thủy tinh cho nên người ta không dùng chai thủy tinh mà dùng chai bằng nhựa hay cao su để đựng axit đó. Là axit độc, khi rơi vào da, nó gây vết loét khó lành.

Theo chiều giảm độ bền nhiệt của phân tử, tính khử của các hiđro halogenua (ở trạng thái khí cũng như ở trạng thái dung dịch) tăng lên : HF hoàn toàn không thể hiện tính khử, HCl chỉ thể hiện tính khử khi tác dụng với những chất oxi hóa mạnh, còn HBr và nhất là HI có tính khử mạnh. Axit sunfuric đặc bị HBr khử đến SO_2 và bị HI khử đến H_2S :

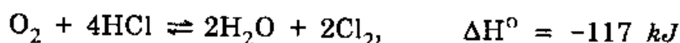


$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$



$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

Các dung dịch HBr và HI khi để lâu trở nên có màu vàng nâu vì bị oxi không khí oxi hóa dần dần giải phóng halogen tự do, còn các dung dịch HF và HCl không hề biến đổi. Tương tác của HCl và O_2 chỉ xảy ra ở trong pha khí khi đun nóng và có mặt chất xúc tác $CuCl_2$:



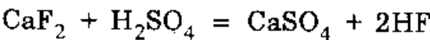
$$O_2 + 4HCl \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2, \qquad \Delta H^o = -117\ kJ$$

Phản ứng này làm giảm entropi của hệ cho nên khi tăng nhiệt độ, ΔG của phản ứng có giá trị dương và quá trình xẩy ra theo chiều nghịch. Thực vậy dưới 600°*C*, cân bằng của phản ứng chuyển dịch sang bên phải và trên 600°*C*, sang bên trái. Đây là một ví dụ cho thấy rõ hoạt tính oxi hóa tương đối của các chất : ở nhiệt độ cao, clo hoạt động hơn oxi và ở nhiệt độ thấp, oxi hoạt động hơn clo.

Trong các axit halogenhiđric, chỉ có axit clohiđric được dùng nhiều hơn cả. Đây là một axit được sản xuất với quy mô lớn, đứng hàng thứ ba sau axit sunfuric và axit nitric.

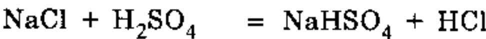
Nó được dùng để điều chế vinyl clorua từ axetilen, muối clorua kim loại, amoni clorua, dược phẩm và phẩm nhuộm. Axit flohiđric được dùng chủ yếu để điều chế criolit nhân tạo (dùng trong sản xuất nhôm), dùng trong sản xuất uran và dùng để khắc thủy tinh.

Phương pháp duy nhất để điều chế HF ở trong công nghiệp cũng như ở trong phòng thí nghiệm là cho muối florua (thường là CaF_2) tác dụng với axit sunfuric đặc ở 250^oC :

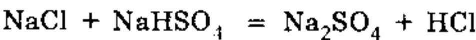


$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

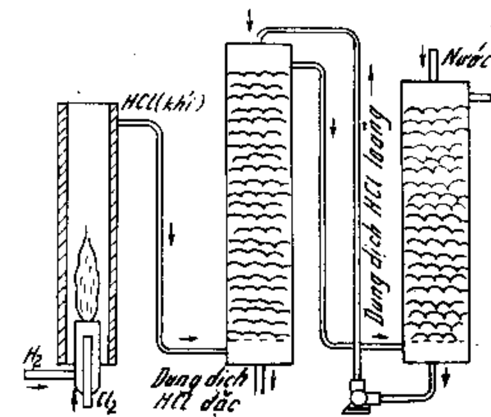
Phương pháp này cũng đã được áp dụng để điều chế HCl ở trong công nghiệp trước đây và ở trong phòng thí nghiệm :



$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$



$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$



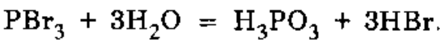
Hình 91 – Sơ đồ thiết bị điều chế axit clohiđric.

Phản ứng thứ nhất xảy ra với mức độ đáng kể ở điều kiện thường và thực tế xảy ra hoàn toàn khi đun nóng ($\backsim 250^oC$). Phản ứng thứ hai xảy ra ở nhiệt độ cao hơn ($\backsim 400^oC$).

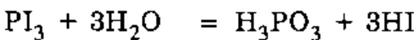
Tuy nhiên phương pháp hiện đại điều chế HCl là tổng hợp trực tiếp từ H_2 và Cl_2 là những sản phẩm thu được trong quá trình điện phân dung dịch NaCl. Người ta dùng điện đốt cháy dòng khí Cl_2 trong dòng khí H_2 dư (hoặc ngược lại) ở trong bình làm bằng thạch anh hay than chì có đường kính vào khoảng 0,4m và chiều cao độ 3 – 4m rồi dùng nước để hấp thụ khí HCl ở trong hai tháp hấp thụ (hình 91). Để cho quá trình hấp thụ được hoàn toàn và liên tục, cho dòng khí HCl và dòng nước đi ngược chiều nhau, nghĩa là hấp thụ theo nguyên tắc ngược dòng.

Cả hai phương pháp trên đây không thể áp dụng để điều chế HBr và HI nên người ta thường dùng phương pháp thủy phân muối bromua và iođua của photpho.

Ví dụ :



$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr.$$



$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

Trên thực tế người ta cho brom hay iot tác dụng trực tiếp với photpho và nước.

Halogenua của các nguyên tố

Halogenua là tên gọi chung của hợp chất của một nguyên tố với halogen. Hầu hết nguyên tố đều tạo nên halogenua. Đây là một trong những loại hợp chất quan trọng nhất về mặt lí thuyết cũng như về mặt thực tế. Nhiều halogenua đã được xét ở trong các chương trước đây. Vì độ điện âm của các halogen biến đổi trong một khoảng khá rộng cho nên tính chất của các halogenua cũng biến động trong một khoảng rộng. Thật vậy trong các halogenua, bản chất của liên kết giữa nguyên tố và halogen biến đổi từ hoàn toàn ion đến gần như hoàn toàn cộng hóa trị. Tuy nhiên người ta vẫn thường phân chia các halogenua ra làm hai nhóm : halogenua ion và halogenua cộng hóa trị.

Halogenua ion là halogenua có mạng lưới tinh thể bao gồm các ion mặc dù trong đó liên kết giữa nguyên tố và halogen luôn luôn có một mức độ cộng hóa trị nhất định. Các kim loại kiềm (trừ Li), kim loại kiềm thổ (trừ Be), đa số lantanoit và một số actinoit tạo nên halogenua ion. Mức độ cộng hóa trị của liên kết trong một halogenua tăng lên theo tỉ số của điện tích và bán kính của kim loại. Ví dụ trong dãy KCl – $CaCl_2$ – $ScCl_3$ – $TiCl_4$, KCl là hợp chất thuần túy ion trong khi $TiCl_4$ thực tế là hợp chất cộng hóa trị. Trong các halogenua của cùng một kim loại có vài số oxi hóa khác nhau, halogenua thấp có mức độ ion lớn hơn halogenua cao. Ví dụ như $PbCl_2$ và UF_4 là hợp chất ion, $PbCl_4$ và UF_6 là hợp chất cộng hóa trị. Trong một dãy halogenua của cùng một kim loại, mức độ cộng hóa trị của liên kết tăng lên từ F đến I. Ví dụ như AlF_3 là hợp chất hầu như ion, $AlCl_3$ có kiến trúc lớp còn $AlBr_3$ và AlI_3 tồn tại dưới dạng dime cộng hóa trị.

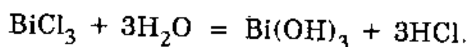
Halogenua ion có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao. Nhiệt độ nóng chảy là thước đo lực tương tác giữa các hạt ở trong chất rắn, nó giảm dần theo chiều tăng của mức độ cộng hóa trị (xem các bảng 8 và 14). Halogenua ion dẫn điện khi nóng chảy và khi tan trong dung dịch.

Đa số các halogenua ion tan được trong nước tạo nên những ion hiđrat hóa của cation kim loại và anion halogenua ; một số clorua, bromua và iođua của Ag(I), Cu(I), Hg(I) và Pb(II) hầu như không tan. Độ tan của dãy halogenua ion của một kim loại có thể biến đổi theo chiều này hoặc chiều kia. Nếu tất cả bốn halogenua đều thật sự là hợp chất ion thì độ tan tăng lên từ F đến I, vì yếu tố quyết định chủ yếu ở đây là năng lượng mạng lưới giảm xuống khi bán kính ion tăng lên. Trật tự biến đổi đó thể hiện trong các halogenua kim loại kiềm, kiềm thổ và lantanoit. Thực tế florua của các lantanoit không tan trong nước. Nếu trong các halogenua có rõ rệt một mức độ cộng hóa trị thì độ tan biến đổi theo trật tự ngược lại, ví dụ như trong trường hợp halogenua bạc và thủy ngân(I).

Halogenua cộng hóa trị là halogenua có mạng lưới phân tử. Tương tác giữa các phân tử ở trong tinh thể là lực Van de Van. Các nguyên tố không – kim loại, các kim loại có số oxi hóa cao tạo nên halogenua cộng hóa trị.

Các halogenua cộng hóa trị đều dễ bay hơi, tan trong dung môi không cực và không dẫn điện khi nóng chảy cũng như khi tan trong dung môi không cực. Tính chất hóa học chung nhất của các halogenua cộng hóa trị là dễ bị thủy phân tạo nên axit halogenhiđric

Ví dụ :



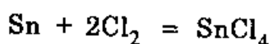
$$BiCl_3 + 3H_2O = Bi(OH)_3 + 3HCl.$$

Một hiện tượng thường xảy ra trong các halogenua cộng hóa trị là sự tạo thành cầu halogen giữa hai nguyên tử, ví dụ như trong trường hợp $(BeCl_2)_n$ và Al_2Br_6.

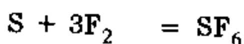
Các halogenua cộng hóa trị dễ bị thủy phân có thể điều chế theo các phương pháp sau đây :

– Cho các nguyên tố tương tác trực tiếp với nhau.

Ví dụ :



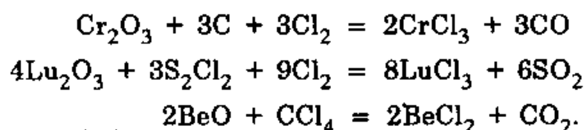
$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$



$$S + 3F_2 = SF_6$$

– Đun nóng oxit hay sunfua với cacbon và clo với S_2Cl_2 và Cl_2, với CCl_4 hoặc với photgen để điều chế clorua.

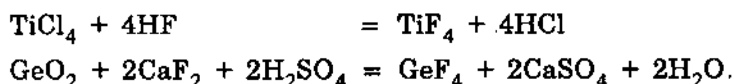
Ví dụ :



$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO$$
$$4Lu_2O_3 + 3S_2Cl_2 + 9Cl_2 = 8LuCl_3 + 6SO_2$$
$$2BeO + CCl_4 = 2BeCl_2 + CO_2.$$

– Cho clorua tác dụng với HF hay đun nóng oxit với hỗn hợp CaF_2 và H_2SO_4 để điều chế florua.

Ví dụ :



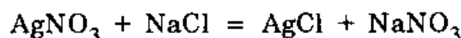
$$TiCl_4 + 4HF = TiF_4 + 4HCl$$
$$GeO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 = GeF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O.$$

Các halogenua cộng hóa trị không bị thủy phân có thể điều chế bằng các phương pháp sau đây :

– Cho kim loại, oxit hay hiđroxit kim loại tác dụng với axit halogenhiđric

– Kết tủa các halogenua ít tan bằng phản ứng trao đổi ion :

Ví dụ :



$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

Oxit của halogen

Clo, brom và iot có độ điện âm bé hơn oxi cho nên hợp chất của chúng với oxi đúng là halogen oxit. Theo lập luận đó các hợp chất của flo với oxi đúng ra là oxi florua vì flo có độ điện âm lớn hơn oxi. Tuy nhiên do thói quen người ta vẫn thường gọi chúng là những oxit của flo.

Các oxit của halogen nói chung đều kém bền đối với nhiệt cho nên hoạt động về mặt hóa học. Về hình thức có thể coi chúng là anhiđrit hỗn tạp của các oxiaxit . Nhưng chúng không phải là những hợp chất thường gặp và cũng không có vai trò quan trọng gì đối với thực tế. Trong các oxit của halogen, oxit của clo và iot đã được nghiên cứu nhiều hơn hết. Riêng oxit của flo có tính chất hơi khác với oxit của các halogen khác.

Oxit của flo. Flo tạo nên một số oxit có công thức chung là F_2O_n (n = 1, 2, 3 và 4).

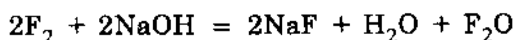
Phân tử *điflo oxit* F_2O có cấu tạo đối xứng giống như phân tử H_2O với góc FOF bằng 103° và độ dài của liên kết O – F bằng 1,41Å.

Ở điều kiện thường, điflo oxit là khí không màu, có mùi gần giống ozon và rất độc, độc hơn flo. Nó hóa lỏng ở −145°*C* và hóa rắn ở −224°*C*. Nó là oxit bền nhất trong các oxit của flo, chỉ phân hủy chậm ở 250°*C* thành flo và oxi. Là chất oxi hóa mạnh, F_2O tác dụng với hầu hết nguyên tố kim loại và không – kim loại tạo thành oxit và florua. Nó không tác dụng với nước lạnh nhưng tác dụng với hơi nước theo phản ứng :



$$F_2O + H_2O = 2HF + O_2$$

Điflo oxit được tạo nên khi cho khí F_2 tác dụng với dung dịch NaOH 2% :

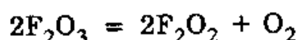


$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + F_2O$$

Phân tử *điflo đioxit* F_2O_2 có cấu tạo giống như phân tử H_2O_2 với độ dài của liên kết O – F là 1,575Å và của liên kết O – O là 1,27Å (ngắn hơn so với trường hợp H_2O_2).

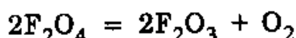
Ở -95^oC điflo đioxit là chất lỏng màu đỏ anh đào và ở -160^oC hóa thành chất rắn màu da cam. Nó rất kém bền, ở nhiệt độ -57^oC đã phân hủy thành các đơn chất.

Oxit này điều chế được khi phóng điện êm qua hỗn hợp F_2 và O_2 ở nhiệt độ thấp. Bằng phương pháp này người ta đã điều chế được các hợp chất *điflo trioxit* F_2O_3 là chất lỏng màu đỏ máu, phân hủy ở -163^oC theo phản ứng :



$$2F_2O_3 = 2F_2O_2 + O_2$$

và *điflo tetraoxit* F_2O_4 là chất rắn màu đỏ nâu, phân hủy ở -183^oC theo phản ứng :



$$2F_2O_4 = 2F_2O_3 + O_2$$

Cấu tạo của F_2O_3 và F_2O_4 đều chưa xác định được.

Oxit của clo. Clo tạo nên năm oxit có công thức là Cl_2O, Cl_2O_3, ClO_2, Cl_2O_6 và Cl_2O_7.

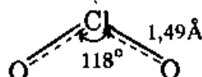
Phân tử *điclo oxit* Cl_2O có cấu tạo giống phân tử F_2O với góc ClOCl là 111^o và độ dài của liên kết O–Cl bằng 1,71Å. Ở điều kiện thường, Cl_2O là khí màu vàng da cam, nặng hơn không khí và có mùi giống clo. Nó hóa thành chất lỏng màu đỏ nâu ở 2^oC và hóa rắn ở -121^oC. Nó không bền, dễ phân hủy nổ thành Cl_2 và O_2 cho nên tác dụng mãnh liệt với nhiều nguyên tố và nhiều hợp chất chứa hiđro. Kim loại kiềm, photpho, asen khi tiếp xúc với Cl_2O sẽ bốc cháy tạo thành oxit và clorua. Nó tan trong nước tạo thành dung dịch màu vàng da cam chứa một lượng HClO (axit hipoclorơ) cho nên về hình thức có thể coi Cl_2O là anhiđrit của axit hipoclorơ. Trong dung dịch kiềm nó tạo nên hipoclorit.

Điclo oxit được tạo nên do thủy ngân(II) oxit vừa điều chế tác dụng với khí clo hoặc với dung dịch clo trong CCl_4 :



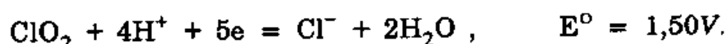
$$2Cl_2 + 2HgO = HgO \,.\, HgCl_2 + Cl_2O$$

Phân tử *clo đioxit* ClO_2 cũng là phân tử có góc như F_2O, Cl_2O :



Góc OClO bằng 118^o và độ dài của liên kết Cl–O là 1,49Å. Độ dài của liên kết này hơi ngắn hơn so với liên kết đơn (1,73Å) cho thấy rằng liên kết Cl–O có một phần của liên kết π. Là phân tử có một số lẻ electron nhưng ClO_2 không có khả năng trùng hợp như những phân tử khác có số lẻ electron, có lẽ vì trong phân tử ClO_2 electron độc thân ít định chỗ ở nguyên tử Cl.

Clo đioxit là khí màu vàng - lục có mùi khó chịu và nặng hơn không khí. Ở 11^oC, nó hóa thành chất lỏng màu đỏ - nâu và ở -59^oC hóa thành chất rắn màu đỏ - da cam. Clo đioxit rất kém bền, dễ phân hủy nổ cho nên cần được điều chế ở ngay tại chỗ sử dụng nó. Do kém bền, ClO_2 rất hoạt động về mặt hóa học. Nó là chất oxi hóa mạnh :



$$ClO_2 + 4H^+ + 5e = Cl^- + 2H_2O\,, \qquad E^o = 1,50V.$$

Trong thực tế nó được dùng chủ yếu để tẩy trắng xenlulozơ và bột giấy.

ClO_2 tan rất nhiều trong nước và có thể tạo nên hiđrat kết tinh $ClO_2.6H_2O$ có màu vàng và bền ở nhiệt độ dưới 18^oC. Dung dịch loãng của ClO_2 ở trong nước (8g ClO_2 trên 1*l* nước) bền ở trong bóng tối, phân hủy dần thành HCl và $HClO_3$ khi để ngoài ánh sáng. Trong dung dịch kiềm, ClO_2 nhanh chóng tạo thành hỗn hợp clorit và clorat.

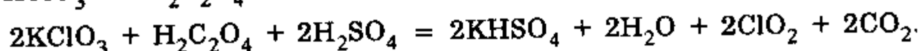
Ví dụ :



$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

cho nên đôi khi nó được coi là anhiđrit hỗn hợp của axit clorơ và axit cloric, nhưng trong dung dịch axit nó bị khử đến $HClO_2$ rồi phân hủy tiếp thành HCl và $HClO_3$.

Phương pháp tốt nhất để điều chế ClO_2 là cho dung dịch H_2SO_4 loãng tác dụng với hỗn hợp $KClO_3$ và $H_2C_2O_4$:



$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2H_2O + 2ClO_2 + 2CO_2.$$

vì lượng khí CO_2 do phản ứng sinh ra sẽ pha loãng khí ClO_2 là hợp chất dễ gây nổ.

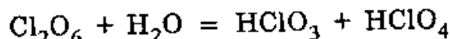
Trong công nghiệp, ClO_2 có thể điều chế bằng tương tác của $NaClO_3$ với SO_2 ở trong dung dịch H_2SO_4 4M :



$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2ClO_2 + 2NaHSO_4 .$$

Cấu tạo của phân tử *điclo hexaoxit* Cl_2O_6, chưa xác định được. Điclo hexaoxit là một chất lỏng giống như dầu, có màu đỏ thẫm, hóa rắn ở 3°C. Ở trạng thái lỏng cũng như ở trạng thái tan trong CCl_4 , nó gồm những phân tử đime Cl_2O_6 có tính nghịch từ. Ở trạng thái khí, nó gồm những phân tử thuận từ ClO_3.

Điclo hexaoxit không bền, phân hủy ở ngay nhiệt độ nóng chảy thành ClO_2 và O_2. Nó gây phản ứng nổ với các hợp chất hữu cơ và các chất khử khác. Nó phản ứng mãnh liệt với nước tạo thành hỗn hợp axit cloric và axit pecloric :

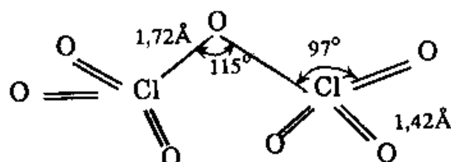


$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$$

cho nên Cl_2O_6 được coi là anhiđrit hỗn tạp của các axit cloric và pecloric.

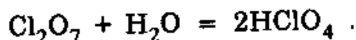
Điclo hexaoxit được tạo nên khi chiếu tia tử ngoại vào ClO_2 hoặc cho ozon tác dụng với ClO_2.

Phân tử *điclo heptaoxit* Cl_2O_7 có cấu tạo như sau :



Các liên kết Cl – O ở giữa phân tử có độ dài là 1,72Å còn các liên kết Cl – O ở hai đầu phân tử có độ dài ngắn hơn (1,42Å), điều đó cho thấy liên kết này có thêm liên kết π.

Ở các điều kiện thường, Cl_2O_7 là một chất lỏng không có màu và giống như dầu. Nó hóa rắn ở – 90°C và sôi ở 83°C. Đây là hợp chất bền nhất trong các oxit của clo. Nó phân hủy và nổ khi đun nóng đến 120°C hoặc khi va chạm. Khả năng oxi hóa của nó cũng kém nhất trong các oxit của clo : với những chất như S, P, giấy và vỏ bào, ở điều kiện thường Cl_2O_7 không tác dụng nhưng với iot gây phản ứng nổ. Nó tan vô hạn trong CCl_4 nhưng tan chậm trong nước tạo thành axit pecloric :



$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4 .$$

Nó được tạo nên khi dùng P_4O_{10} để làm mất nước của axit pecloric rồi chưng cất trong chân không để được Cl_2O_7 tinh khiết.

Oxit của brom. Các oxit của brom kém bền hơn các oxit của clo và người ta cũng chưa xác định được cấu tạo phân tử của chúng.

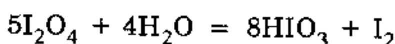
Dibrom oxit Br_2O là chất lỏng màu nâu đỏ, phân hủy rõ rệt ở -50^oC thành brom và oxi, tan trong CCl_4 cho dung dịch bền màu lục. Về hình thức nó được coi là anhiđrit của axit hipobromơ. Đibrom oxit được tạo nên khi cho brom đi qua thủy ngân(II) oxit.

Brom dioxit BrO_2 là chất rắn màu vàng ở dưới -40^oC. Ở nhiệt độ này, nó phân hủy thành Br_2O và một chất rắn màu trắng có lẽ là Br_2O_7. Khi tan trong nước, nó tạo thành dung dịch axit có chứa các anion Br^-, BrO^-, BrO_2^- và BrO_3^-. Brom dioxit được tạo nên khi phóng điện êm qua hỗn hợp brom và oxi ở nhiệt độ của không khí lỏng.

Tribrom octaoxit Br_3O_8 (còn có công thức BrO_3) là chất rắn màu trắng, không bền ở nhiệt độ trên -80^oC nhưng bền ở trong khí quyển ozon. Nó tan trong nước tạo thành dung dịch có tính axit và tính oxi hóa. Nó được tạo nên khi cho brom tác dụng với ozon, ở nhiệt độ thấp.

Oxit của iot. Iot tạo nên các oxit có công thức I_2O_4, I_4O_9 và I_2O_5.

Điiot tetraoxit I_2O_4 theo phương pháp quang phổ hồng ngoại cho thấy là hợp chất polime gồm những mạch I – O liên kết với các nhóm IO_3 nên được coi là muối iođyl iođat $IO(IO_3)$, nghĩa là muối bazơ của iot hóa trị ba. Nó là chất rắn màu vàng phân hủy ở trên 85^oC thành I_2O_5 và I_2 cho nên có tính oxi hóa. Nó không tan trong nước lạnh nhưng tan trong nước nóng tạo thành axit iođic và iot :



$$5I_2O_4 + 4H_2O = 8HIO_3 + I_2$$

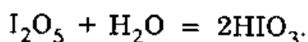
Trong dung dịch kiềm, nó tạo thành iođua và iođat.

Điiot tetraoxit được tạo nên khi đun nóng axit iođic với axit sunfuric đặc trong vài ngày.

Tetraiot nonaoxit I_4O_9 cũng là chất polime và được coi là muối iođat của iot hóa trị ba $I(IO_3)_3$. Đây là chất rắn màu vàng da cam, hút ẩm mạnh và chảy rữa trong không khí. Trên nhiệt độ 75^oC, nó phân hủy thành I_2O_5, I_2 và O_2. Nó tác dụng với nước tạo thành axit iođic và iot.

Tetraiot nonaoxit được tạo nên khi cho iot tác dụng với hỗn hợp ozon và oxi ở nhiệt độ thường hoặc đun nóng axit iođic với axit orthophotphoric.

Điiot pentaoxit I_2O_5, theo phương pháp quang phổ hồng ngoại cho thấy, có kiến trúc O_2IOIO_2. Đây là một chất rắn màu trắng, bền đến nhiệt độ 300^oC. Trên nhiệt độ đó, nó nóng chảy phân hủy thành các đơn chất. Nó tan trong nước và phản ứng chậm với nước tạo thành axit iođic :



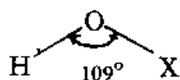
$$I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3.$$

Nó có tính oxi hóa, khi tác dụng với các chất như H_2S, HCl và CO nó giải phóng I_2. Trong hóa học phân tích, I_2O_5 được dùng để định lượng khí CO, iot do phản ứng sinh ra được chuẩn độ bằng $Na_2S_2O_3$.

Điiot pentaoxit được điều chế bằng cách làm mất nước của axit iođic ở nhiệt độ 240^oC.

Axit hipohalogenơ HXO

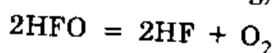
Phân tử *axit hipohalogenơ* là phân tử có góc :



với góc HOX là 109^o.

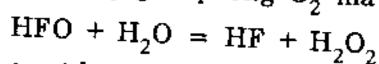
Trong các axit HXO, *axit hipofloro* HFO có những tính chất khác biệt hơn so với *axit hipoclorơ* HClO, *axit hipobromơ* HBrO và *axit hipoiodơ* HIO.

Axit hipoflorơ được tạo nên khi cho khí flo ở áp suất thấp đi qua nước ở 0°C. Đây là axit hipohalogenơ có thể tách ra ở trạng thái tự do. Ở nhiệt độ thấp, nó là chất rắn màu trắng, nóng chảy ở –117°C. Ở nhiệt độ thường, nó phân hủy thành HF và O_2 :



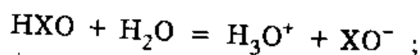
$$2HFO = 2HF + O_2$$

Khi tác dụng với nước, nó không giải phóng O_2 mà tạo nên H_2O_2 :



$$HFO + H_2O = HF + H_2O_2$$

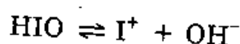
Các axit hipohalogenơ khác chỉ tồn tại ở trong dung dịch loãng và ngay trong đó cũng dễ phân hủy thành hiđro halogenua và oxi. Các axit hipohalogenơ này là những axit rất yếu :



$$HXO + H_2O = H_3O^+ + XO^- \ ;$$

tính axit giảm dần từ Cl đến I : hằng số phân li của HClO là $3{,}4.10^{-8}$, của HBrO là 2.10^{-9} và của HIO là 1.10^{-11}. Muối của chúng được gọi là *hipoclorit, hipobromit* và *hipoiodit* (gọi chung là *hipohalogenit*). Những muối này chỉ biết ở trong dung dịch, riêng hipoclorit của K, Na và Ca có thể tách ra ở trạng thái rắn.

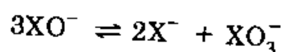
Riêng HIO còn phân li theo kiểu bazơ :



$$HIO \rightleftharpoons I^+ + OH^-$$

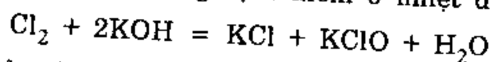
với hằng số phân li $K_B = 3.10^{-10}$.

Trong môi trường kiềm, ion hipohalogenit XO^- (X = Cl, Br và I) phân hủy chủ yếu theo phản ứng :



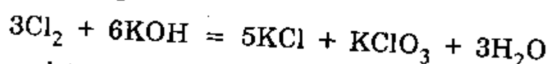
$$3XO^- \rightleftharpoons 2X^- + XO_3^-$$

Tốc độ của phản ứng phân hủy này phụ thuộc vào bản chất của halogen. Ion ClO^- phân hủy rất chậm ở nhiệt độ thường nhưng phân hủy nhanh chóng ở nhiệt độ trên 75°C. Bởi vậy khí clo tác dụng với dung dịch kiềm ở nhiệt độ thường theo phản ứng :



$$Cl_2 + 2KOH = KCl + KClO + H_2O$$

và khi đun nóng theo phản ứng :



$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

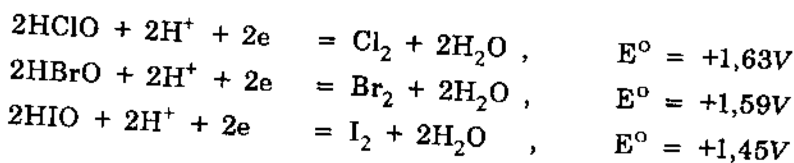
Ion BrO^- phân hủy chậm ở 0°C nhưng phân hủy nhanh ở nhiệt độ thường. Ion IO^- phân hủy ở tất cả các nhiệt độ cho nên iot chỉ tác dụng với dung dịch kiềm theo phản ứng :



$$3I_2 + 6KOH = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

Như vậy, tùy những điều kiện cụ thể, halogen tác dụng với dung dịch kiềm sẽ cho dung dịch chứa ion hipohalogenit XO^- hay chứa ion halogenat XO_3^-.

Axit hipohalogenơ và muối hipohalogenit đều là chất oxi hóa mạnh. Tính oxi hóa của chúng giảm dần từ clo đến iot như sẽ thấy qua các thế điện cực dưới đây của các axit :



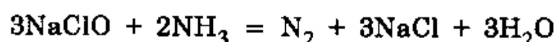
$$2HClO + 2H^+ + 2e = Cl_2 + 2H_2O \ , \quad E^o = +1{,}63V$$

$$2HBrO + 2H^+ + 2e = Br_2 + 2H_2O \ , \quad E^o = +1{,}59V$$

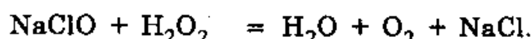
$$2HIO + 2H^+ + 2e = I_2 + 2H_2O \ , \quad E^o = +1{,}45V$$

Quan trọng hơn hết đối với thực tế là muối hipoclorit. Ở trong dung dịch, hipoclorit có thể oxi hóa các ion Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} thành hiđroxit của kim loại có số oxi hóa cao hơn, NH_3 thành N_2, H_2O_2 thành H_2O và O_2, brom thành bromat, iot thành iođat.

Ví dụ :



$$3NaClO + 2NH_3 = N_2 + 3NaCl + 3H_2O$$

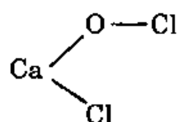


$$NaClO + H_2O_2 = H_2O + O_2 + NaCl.$$

Lợi dụng tính oxi hóa của hipoclorit, trong thực tế người ta thường dùng hai hóa phẩm chứa muối hipoclorit là nước Javen và clorua vôi để tẩy trắng vải và sát trùng.

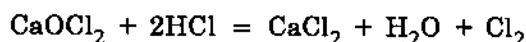
Nước Javen là dung dịch nước của natri clorua và natri hipoclorit. Nó có tên gọi như vậy là vì lần đầu tiên được Bectôlê điều chế ở thành phố Javen gần Pari (Pháp). Nước Javen được tạo nên khi cho khí clo tác dụng với dung dịch NaOH ở nhiệt độ thường. Trong ngành công nghiệp dệt, nước Javen được điều chế bằng cách điện phân dung dịch muối ăn loãng (15 – 20%) ở trong thùng điện phân không có màng ngăn với cực âm bằng sắt và cực dương bằng than chì.

Clorua vôi là chất bột màu trắng được coi là muối canxi hỗn hợp của axit hipoclorơ và axit clohiđric :

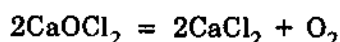


Ngoài những công dụng giống như nước Javen, clorua vôi còn được dùng để tinh chế dầu mỏ và làm thuốc chống chất độc chiến tranh.

Ở trong phòng thí nghiệm hóa học, người ta dùng clorua vôi để điều chế khí clo và khí oxi theo hai phản ứng sau :



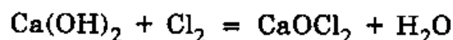
$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$



$$2CaOCl_2 = 2CaCl_2 + O_2$$

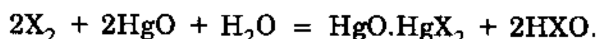
Phản ứng thứ hai xảy ra nhanh dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời hoặc khi đun nóng với những hợp chất của đồng, niken, coban làm chất xúc tác.

Clorua vôi được điều chế bằng cách cho khí clo đi qua huyền phù đặc của $Ca(OH)_2$ trong nước ở nhiệt độ 30^oC :



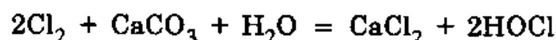
$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

Dung dịch các axit hipohalogenơ có thể điều chế theo phương pháp chung là cho halogen tác dụng với huyền phù của HgO ở trong nước :



$$2X_2 + 2HgO + H_2O = HgO.HgX_2 + 2HXO.$$

Người ta thường điều chế axit hipoclorơ bằng tác dụng của khí clo với huyền phù của $CaCO_3$ ở trong nước :

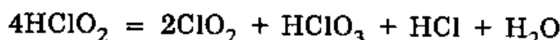


$$2Cl_2 + CaCO_3 + H_2O = CaCl_2 + 2HOCl$$

Vì HOCl là axit rất yếu nên không tác dụng với $CaCO_3$. Chưng cất ở áp suất thấp và hấp thụ sản phẩm vào nước sẽ được dung dịch axit hipoclorơ.

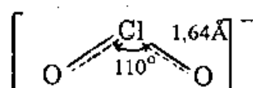
Axit halogenơ HXO_2

Trong các *axit halogenơ* người ta chỉ biết được *axit clorơ* $HClO_2$. Nó là hợp chất không bền, chỉ tồn tại ở trong dung dịch và ngay trong đó cũng phân hủy nhanh chóng theo phản ứng :



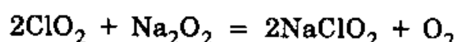
$$4HClO_2 = 2ClO_2 + HClO_3 + HCl + H_2O$$

Axit clorơ có độ axit trung bình, hằng số phân li là $K \backsim 1.10^{-2}$. Muối của nó được gọi là *clorit.* Ion clorit ClO_2^- có cấu tạo gấp khúc :



với góc OClO bằng 110^o và độ dài liên kết Cl–O là 1,64Å. Độ dài của liên kết Cl–O này hơi ngắn hơn so với liên kết đơn cho thấy rằng liên kết đó có một phần của liên kết π.

Muối clorit bền hơn axit clorơ. Trong thực tế, người ta thường dùng natri clorit $NaClO_2$ để tẩy trắng vải và giấy. Natri clorit có thể điều chế bằng tác dụng của ClO_2 với natri peoxit :



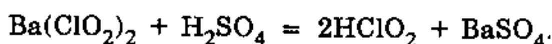
$$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$$

Khi đun nóng, natri clorit phân hủy thành clorua và clorat :



$$3NaClO_2 = NaCl + 2NaClO_3.$$

Dung dịch axit clorơ có thể điều chế bằng cách chế hóa huyền phù bari clorit $Ba(ClO_2)_2$ với axit sunfuric :



$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_2 + BaSO_4.$$

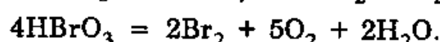
Bari clorit được điều chế bằng cách tương tự như natri clorit.

Axit halogenic HXO_3

Axit cloric $HClO_3$ và *axit bromic* $HBrO_3$ chỉ tồn tại ở trong dung dịch. Trong dung dịch có nồng độ trên 50%, chúng phân hủy :



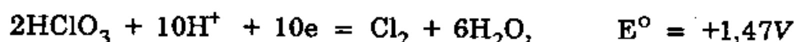
$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O.$$



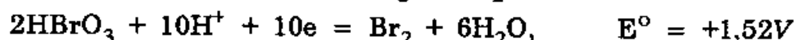
$$4HBrO_3 = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O.$$

trong khi đó *axit iodic* HIO_3 có thể kết tinh dưới dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở 110^oC và mất nước hoàn toàn ở 240^oC biến thành anhiđrit I_2O_5. Axit iođic dễ tan trong nước và dễ chảy rữa khi để trong không khí.

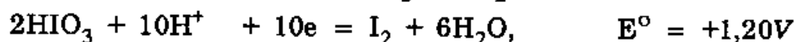
Cả ba axit HXO_3 đều có tính oxi hóa mạnh, tính oxi hóa đó giảm từ clo đến iot :



$$2HClO_3 + 10H^+ + 10e = Cl_2 + 6H_2O, \qquad E^o = +1,47V$$



$$2HBrO_3 + 10H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O, \qquad E^o = +1,52V$$



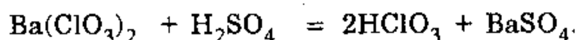
$$2HIO_3 + 10H^+ + 10e = I_2 + 6H_2O, \qquad E^o = +1,20V$$

Chúng tác dụng với lưu huỳnh, photpho, asen, khí sunfurơ. Giấy hay bông bốc cháy ngay khi tiếp xúc với dung dịch $HClO_3$ 40%.

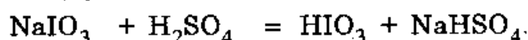
Ở dung dịch nước, HXO_3 là những axit một nấc và mạnh. Lực axit giảm xuống từ clo đến iot : axit cloric tương đương với axit clohiđric, axit bromic gần tương đương với axit cloric, còn axit iođic yếu hơn nhiều. Muối của chúng được gọi chung là halogenat (clorat, bromat và iođat).

Axit halogenic có thể điều chế bằng cách chế hóa halogenat với axit sunfuric.

Ví dụ :



$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_3 + BaSO_4.$$



$$NaIO_3 + H_2SO_4 = HIO_3 + NaHSO_4.$$

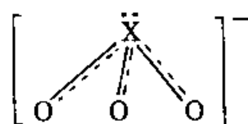
Axit iodic còn có thể điều chế bằng tác dụng của iot với axit nitric đặc hoặc khí clo.

Ví dụ :



$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

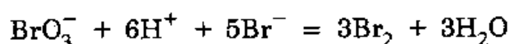
Muối *halogenat* bền hơn axit nhiều, chúng đều kết tinh ở dạng tinh thể. Trong halogenat, ion XO_3^- có cấu tạo hình chóp tam giác đều :



với các góc OClO, OBrO và OIO bằng 107, 102 và 99° ; độ dài của các liên kết Cl–O, Br–O và I–O là 1,57, 1,68 và 1,82Å tương ứng. Sự rút ngắn độ dài của liên kết X–O so với liên kết đơn nói lên liên kết X–O có một phần của liên kết π cho kiểu p → d.

Độ tan của halogenat ở trong nước giảm dần từ clorat đến iođat : các muối clorat của kim loại tan nhiều ở trong nước còn iođat của một số kim loại như Ce, Zr, Hf và Th tan ít. Riêng muối iođat có thể kết hợp với axit iođic tạo thành những sản phẩm kết hợp như $KIO_3.HIO_3$, $KIO_3.2HIO_3$.

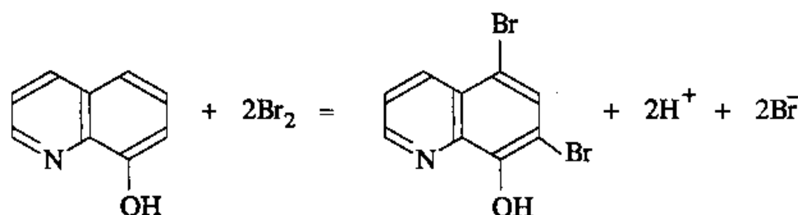
Trong môi trường trung tính, muối halogenat có tính oxi hóa yếu hơn axit. Phương pháp chuẩn độ bromat thường dùng trong hóa học phân tích dựa vào khả năng muối bromat có thể oxi hóa muối bromua thành brom trong môi trường axit :



$$BrO_3^- + 6H^+ + 5Br^- = 3Br_2 + 3H_2O$$

rồi brom có thể phản ứng khá nhanh và theo tỷ lệ hợp thức xác định với một số hợp chất hữu cơ như phenol, oxiquinolin...

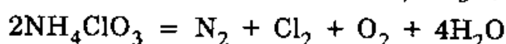
Ví dụ :



Chất chỉ thị màu của phản ứng brom hóa này là da cam metyl hay đỏ metyl, khi có dư brom chất chỉ thị mất màu, lúc bấy giờ còn lại màu vàng nhạt của brom dư. Qua chất trung gian oxiquinolin người ta có thể định lượng một số cation kim loại bằng phương pháp chuẩn độ bromat vì oxiquinolin tạo kết tủa với một số cation kim loại và kết tủa này tan trong dung dịch HCl loãng giải phóng oxiquinolin.

Khi đun nóng, tất cả các halogenat đều phân hủy giải phóng oxi. Quá trình phân hủy đó xảy ra khá phức tạp. Tùy theo nhiệt độ, muối clorat kim loại kiềm tạo thành peclorat hay clorua. Bromat kim loại kiềm chỉ tạo thành bromua ; bromat của một số kim loại nặng này tạo nên oxit và bromua, còn bromat của một số kim loại nặng khác

tạo thành oxit và brom. Iođat kim loại kiềm tạo nên peiođat và iođua, còn các iođat khác phân hủy giống bromat. Rất kém bền với nhiệt là NH_4ClO_3, phân hủy nổ ở trên 90°C :

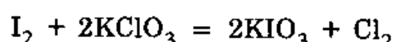


$$2NH_4ClO_3 = N_2 + Cl_2 + O_2 + 4H_2O$$

Ở trạng thái rắn của halogenat đều có tính oxi hóa mạnh và khả năng đó giảm dần từ clorat đến iođat. Những chất dễ cháy như photpho, lưu huỳnh, than khi trộn với halogenat dễ gây nổ.

Các halogenat có thể điều chế theo một phương pháp chung là cho halogen tác dụng với dung dịch kiềm nóng hoặc điện phân dung dịch halogenua nóng. Riêng iođat có thể điều chế dễ dàng khi cho iot tác dụng với clorat.

Ví dụ :



$$I_2 + 2KClO_3 = 2KIO_3 + Cl_2$$

Trong các muối halogenat, quan trọng hơn hết đối với thực tế là kali clorat $KClO_3$.

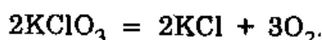
Kali clorat. Kali clorat là chất ở dạng tinh thể hình vảy không có màu, thuộc hệ đơn tà và nóng chảy ở 356°C. Nó ít tan trong nước lạnh nhưng tan nhiều trong nước nóng, 100g nước hòa tan 5,3g $KClO_3$ ở 0°C, 7,3g ở 20°C và 56g ở 100°C, cho nên nó rất dễ kết tinh lại ở trong nước. Nó không tan trong rượu tuyệt đối.

Khi đun nóng đến gần 400°C, kali clorat phân hủy thành peclorat và clorua :



$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

Ở nhiệt độ cao hơn nữa, kali peclorat phân hủy thành clorua và oxi cho nên phản ứng phân hủy của kali clorat ở nhiệt độ đó là :

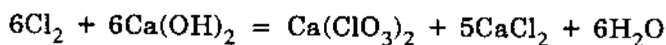


$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

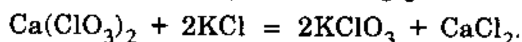
Phản ứng này xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn khi có MnO_2 hay Fe_2O_3, xúc tác và thường được dùng để điều chế oxi ở trong phòng thí nghiệm.

Ở trạng thái rắn, kali clorat là chất oxi hóa mạnh. Khi tiếp xúc với kali clorat, photpho bốc cháy. Hỗn hợp của kali clorat với đường, lưu huỳnh và bột nhôm sẽ nổ khi đập mạnh. Bởi vậy kali clorat được dùng chủ yếu để làm thuốc pháo, thuốc đầu diêm. Trong y học, người ta dùng dung dịch kali clorat loãng để súc cuống họng, tuy nhiên với một lượng lớn (trên 1g) nó là chất độc.

Trong công nghiệp, kali clorat được điều chế bằng cách cho khí clo đi qua nước vôi đun nóng rồi lấy dung dịch nóng đó trộn với KCl và để nguội để cho $KClO_3$ kết tinh :



$$6Cl_2 + 6Ca(OH)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$$

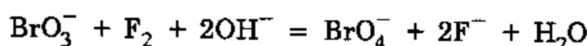


$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2.$$

Kali clorat còn được điều chế bằng cách điện phân dung dịch KCl 25% ở nhiệt độ 70 – 75°C.

Axit pehalogenic

Trong các axit pehalogenic người ta đã biết rất kĩ *axit pecloric* và *axit peiodic* và chưa biết được *axit pebromic*. Nhiều ý định tổng hợp muối pebromat trước kia đã không thực hiện được và người ta cũng đã giải thích lí do không tồn tại của ion pebromat. Gần đây lại có những thông báo đã tổng hợp được pebromat khi oxi hóa bromat trong dung dịch kiềm bằng flo :

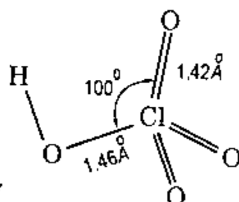


$$BrO_3^- + F_2 + 2OH^- = BrO_4^- + 2F^- + H_2O$$

Axit pebromic không tách được ở trạng thái tự do. Dung dịch axit pebromic chỉ bền ở nồng độ dưới 6M. Axit pebromic và muối pebromat đều là chất oxi hóa mạnh, mạnh hơn $KMnO_4$, nhưng ít khi được dùng. Axit pebromic có độ mạnh tương đương $HClO_4$.

Giữa axit pecloric và axit peiodic có sự cách biệt về tính chất nhiều hơn so với các oxiaxit khác của halogen.

Axit pecloric. Phân tử axit pecloric $HClO_4$ có cấu tạo :



Độ dài của liên kết Cl–O trong phân tử $HClO_4$ ngắn hơn nhiều so với liên kết đơn cho thấy liên kết đó có thêm liên kết π cho kiểu p → d (xem hình 84) nhiều hơn so với trong ion ClO_3^-.

Axit pecloric tinh khiết là một chất lỏng không màu rất linh động, bốc khói mạnh trong không khí, hóa rắn ở −112°*C*. Nó rất dễ tan trong nước và tạo nên với nước những hiđrat $HClO_4 . nH_2O$ (n = 1,2 và 3). Trong các hiđrat đó, monohiđrat $HClO_4 . H_2O$ nóng chảy ở 50°*C* tạo thành chất lỏng rất nhớt có thể đun nóng đến 110°*C* mà không phân hủy. Trong khi axit pecloric khan rất kém bền, khi đun nóng đến 100°*C* dưới áp suất thường, nó phân hủy làm cho chất lỏng có màu đỏ nâu và cuối cùng gây nổ. Ở nhiệt độ thường, axit pecloric khan cũng phân hủy dần, nhất là khi có lẫn các tạp chất. Vì vậy trong khi cất trữ, nó có thể gây nổ. Tuy nhiên dung dịch axit pecloric trong nước bền hơn nhiều. Dung dịch axit thị trường thường có nồng độ 27% (hỗn hợp đồng sôi) có thể chưng cất ở 203°*C* và phân hủy không đáng kể, dung dịch loãng còn bền hơn nữa.

Do rất kém bền nhiệt, axit pecloric khan là chất oxi hóa mạnh nhất đối với các hợp chất hữu cơ : giấy và gỗ bốc cháy, gây nổ khi tiếp xúc với axit khan. Trong khi đó, dung dịch loãng hầu như không có tính oxi hóa, nó không tác dụng với những chất khử mạnh như HI, H_2S, SO_2 và hiđro mới sinh.

Trong dung dịch nước, axit pecloric là một trong những axit mạnh nhất đã biết. Nó cũng là axit trong những dung môi như H_2SO_4, HNO_3 và CH_3COOH lỏng. Muối của axit pecloric được gọi là peclorat. Ion ClO_4^- có cấu tạo hình tứ diện đều giống như ion SiO_4^{4-}, PO_4^{3-} và SO_4^{2-}. Các muối peclorat của cation không có màu đều không có màu. Đa số *peclorat* rất dễ tan trong nước, chỉ peclorat của K^+, Rb^+ và Cs^+ tương đối ít tan trong nước lạnh nhưng tan nhiều trong nước nóng. *Magie peclorat* khan $Mg(ClO_4)_2$ hút ẩm rất mạnh tạo thành hiđrat, là một trong những chất làm khô mạnh nhất và có tên gọi kĩ thuật là *anhiđron*. Ưu điểm của chất làm khô này là sau khi đã hút nước có thể làm khan bằng cách đun nóng. Peclorat là hợp chất bền nhất trong các hợp chất của clo với oxi. Nhiều peclorat bền ở trạng thái rắn và trong dung dịch. Các peclorat rắn đồng hình với sunfat và pemanganat. Khi đun nóng, muối peclorat rắn phân hủy thành clorua và oxi, $KClO_4$ phân hủy ở trên 400°*C*. Bởi vậy ở trạng thái rắn peclorat có tính oxi hóa, nhất là khi đun nóng. Trong thực tế hỗn hợp $KClO_4$ và vazơlin được dùng để làm chất nổ, NH_4ClO_4 thường được dùng làm chất nổ thay cho $KClO_3$ là chất dễ gây

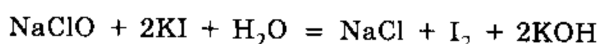
nổ và nguy hiểm hơn. Trong dung dịch, muối peclorat hầu như không có khả năng oxi hóa.

So sánh tính chất của các oxiaxit của clo, nhận thấy trong dãy $HClO$–$HClO_2$–$HClO_3$–$HClO_4$, tính axit tăng lên dần : $HClO$ là axit rất yếu, yếu hơn axit cacbonic ; $HClO_2$ là axit trung bình ; $HClO_3$ là axit mạnh và $HClO_4$ là axit mạnh nhất trong các axit. Điều này được giải thích bằng sự giảm độ bền của liên kết O–H khi số nguyên tử O, tức là m, trong các oxiaxit có công thức chung là $HOClO_m$ tăng lên (xem Độ mạnh của axit và bazơ tập I).

Cũng theo trật tự trên, độ bền của các oxiaxit tăng lên : $HClO$ chỉ tồn tại trong dung dịch loãng, $HClO_3$ trong dung dịch dưới 50% còn $HClO_4$, ở dạng tinh khiết. Chiều biến đổi đó phù hợp với chiều tăng độ bền của các anion trong dãy ClO^- – ClO_2^- – ClO_3^- – ClO_4^-. Điều này được giải thích bằng sự tăng mức độ bội của liên kết Cl–O trong các ion khi độ dài của liên kết đó bị rút ngắn lại:

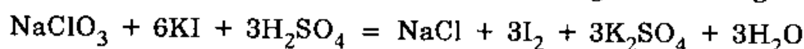
Anion . . .	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
Độ dài của liên kết Cl–O,Å	1,7	1,64	1,57	1,45

Do sự tăng độ bền trong dãy ClO^- – ClO_2^- – ClO_3^- – ClO_4^-, tính oxi hóa của các oxiaxit và các muối tương ứng giảm xuống. Chẳng hạn ion hipoclorit có khả năng oxi hóa mạnh trong bất kì môi trường nào :



$$NaClO + 2KI + H_2O = NaCl + I_2 + 2KOH$$

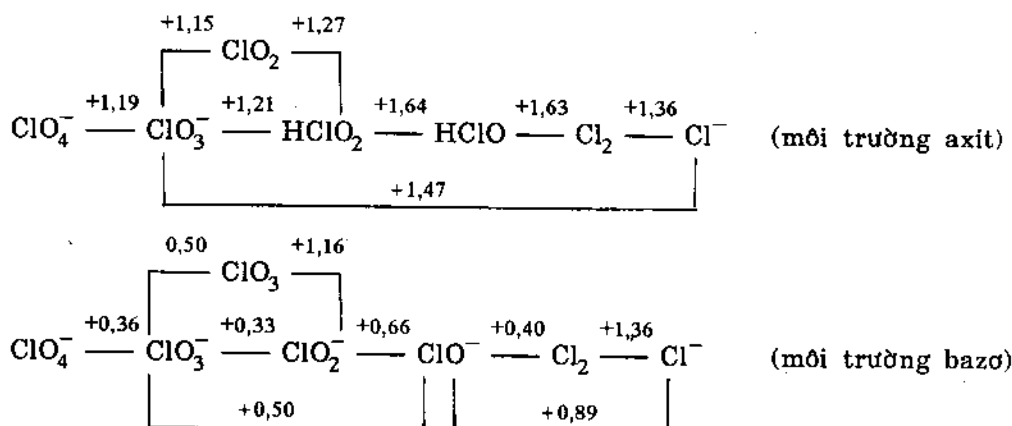
Ở trong dung dịch nước, ion clorat chỉ oxi hóa trong môi trường axit mạnh :



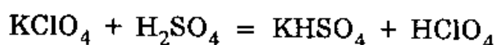
$$NaClO_3 + 6KI + 3H_2SO_4 = NaCl + 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Còn ion peclorat thực tế không có khả năng oxi hóa ở trong dung dịch nước.

Khả năng oxi hóa–khử của các oxiaxit của clo được trình bày tóm tắt trong sơ đồ thế điện cực sau đây :



Axit pecloric là một hóa chất thường dùng trong hóa học phân tích để đuổi một axit dễ bay hơi ra khỏi muối. Nó có thể điều chế bằng tương tác của muối $KClO_4$ với axit sunfuric đặc :

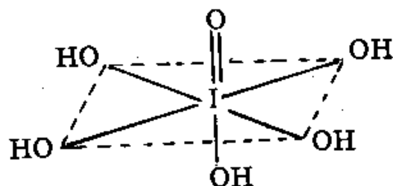


$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4$$

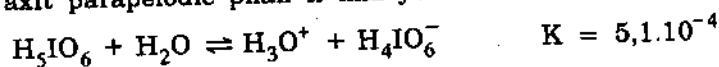
Chưng cất hỗn hợp phản ứng ở trong chân không (áp suất 22 *mmHg*) sẽ được axit khan.

Axit peiodic. Ở trong dung dịch, axit peiodic tồn tại dưới dạng ion tứ diện IO_4^- và những ion được hiđrat hóa như $H_2IO_5^-$ ($IO_4^-.H_2O$) và $H_4IO_6^-$ ($IO_4^-.2H_2O$).

Dạng axit được biết rõ hơn hết là *axit parapeiodic* H_5IO_6. Phân tử H_5IO_6 có cấu tạo hình bát diện :



Axit parapeiodic là chất ở dạng những tinh thể không màu, nóng chảy ở 122°*C* và dễ tan trong nước. Khi đun nóng ở trong chân không đến 100°*C*, axit parapeiodic mất nước biến thành *axit metapeiodic* HIO_4. Khi tan trong nước, axit metapeiodic chuyển lại thành parapeiodic. *Axit mezopeiodic* H_3IO_5 không tách ra được ở trạng thái tự do. Ở trong nước, axit parapeiodic phân li khá yếu :



$$H_5IO_6 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_4IO_6^- \qquad K = 5,1.10^{-4}$$

trong dung dịch, các ion $H_4IO_6^-$ ở trong trạng thái cân bằng với các ion IO_4^- :



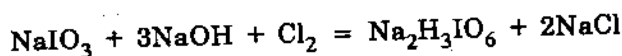
$$H_4IO_6 \rightleftharpoons IO_4^- + 2H_2O \qquad K = 0,025$$

Muối của axit peiodic được gọi là *peiođat*. Hầu hết các peiođat đều ít tan trong nước.

Muối peiođat nói chung giống nhiều với muối telurat. Người ta đã biết được một số dạng của muối peiođat nhưng thông thường nhất là muối của axit parapeiodic ví dụ như NaH_4IO_6, $Na_2H_3IO_6$, $Na_3H_2IO_6$ và Ag_5IO_6.

Các muối peiođat thường được tạo nên khi cho khí clo tác dụng với iođat trong môi trường kiềm.

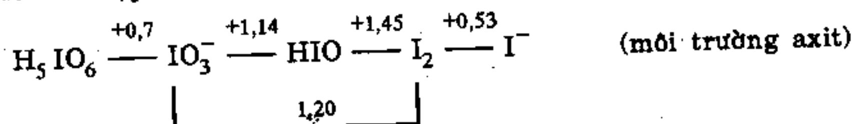
Ví dụ :



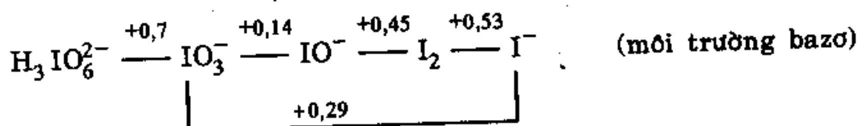
$$NaIO_3 + 3NaOH + Cl_2 = Na_2H_3IO_6 + 2NaCl$$

Đặc điểm chủ yếu của axit peiodic và muối peiođat là có tính oxi hóa mạnh, mạnh hơn axit iodic và muối iođat. Các phản ứng oxi hóa thường xảy ra mãnh liệt và nhanh chóng nên hay được dùng trong hóa học phân tích để chuyển chẳng hạn ion Mn^{2+} đến MnO_4^-.

Để dễ so sánh khả năng oxi hóa của các oxiaxit của iot, chúng ta dùng sơ đồ thế điện cực của các hợp chất của iot trong môi trường axit và môi trường bazơ :

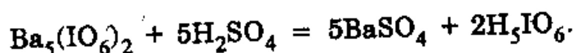


$$H_5IO_6 \xrightarrow{+0,7} IO_3^- \xrightarrow{+1,14} HIO \xrightarrow{+1,45} I_2 \xrightarrow{+0,53} I^- \qquad \text{(môi trường axit)}$$
$$IO_3^- \xrightarrow{1,20} I^-$$



$$H_3IO_6^{2-} \xrightarrow{+0,7} IO_3^- \xrightarrow{+0,14} IO^- \xrightarrow{+0,45} I_2 \xrightarrow{+0,53} I^- \qquad \text{(môi trường bazơ)}$$
$$IO_3^- \xrightarrow{+0,29} I^-$$

Axit parapeiodic có thể điều chế bằng cách cho muối parapeiodic tác dụng với axit sunfuric :



$$Ba_5(IO_6)_2 + 5H_2SO_4 = 5BaSO_4 + 2H_5IO_6.$$

Hợp chất giữa các halogen

Tất cả những *hợp chất giữa các halogen* có công thức chung là XX'_n trong đó X là halogen, X' là halogen có độ điện âm lớn hơn và n là số phối trí bằng 1, 3, 5 và 7. Một vài tính chất vật lí của chúng được trình bày trong bảng 35.

Bảng 35

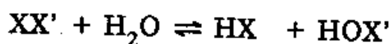
Một số tính chất vật lí của những hợp chất giữa các halogen

Hợp chất	ClF	BrF	BrCl	ICl	IBr	ClF_3	BrF_3	ICl_3	BrF_5	IF_5	IF_7
Trạng thái tập hợp Màu	khí không màu	lỏng đỏ	khí vàng	rắn đỏ	rắn xám	khí không màu	lỏng không màu	rắn vàng	lỏng không màu	lỏng không màu	khí không màu
Nhiệt độ nóng chảy, °C	−158	−33	−54	+27	+42	−83	+9	+101	−61	+10	+6 (2atm)
Nhiệt độ sôi, °C	−100	+20	+5 (phân hủy)	+97 (phân hủy)	+119 (phân hủy)	+12	+126	+64 (phân hủy)	+41	+100	+5

Vài nhận xét chung về các hợp chất giữa các halogen là : trong những hợp chất XX'_n với n ≥ 3, nguyên tử halogen X ở trung tâm để cho các nguyên tử halogen khác X' phối trí xung quanh nó luôn luôn không phải là F mà là nguyên tử halogen có kích thước lớn hơn và số phối trí n càng lớn hơn khi độ điện âm giữa X và X' càng chênh lệch.

Do có một số chẵn nguyên tử halogen, tất cả những hợp chất XX'_n đều là chất nghịch từ với các electron hóa trị được ghép đôi hoặc ở dạng cặp tự do.

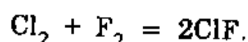
Các monohalogenua XX'. Các hợp chất này nói chung có những tính chất nằm trung gian giữa các halogen X_2 và X'_2. Ví dụ ClF không có màu còn BrF, BrCl và ICl có màu ; florua dễ bay hơi hơn clorua, clorua dễ bay hơi hơn bromua. Khi đun nóng, các hợp chất XX' có thể phân hủy thành X_2 và X'_2, độ bền nhiệt độ giảm dần theo thứ tự ClF – ICl – IBr – BrCl. Riêng BrF rất dễ phân hủy thành Br_2 và BrF_3. Về mặt hóa học, tất cả các hợp chất XX' đều rất hoạt động và thường hoạt động hơn bản thân các halogen đã tạo nên chúng vì năng lượng của liên kết X–X' bé hơn so với năng lượng của liên kết X–X và X'–X'. Chúng tương tác mãnh liệt với đa số nguyên tố ở dạng tự do tạo nên halogenua hỗn tạp. Với nước chúng bị thủy phân tương tự như halogen :



$$XX' + H_2O \rightleftharpoons HX + HOX'$$

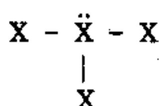
trong đó nguyên tố halogen X' tạo thành axit hipohalogenơ.

Những monohalogenua kiểu XX' có thể điều chế bằng tương tác trực tiếp của các halogen ở 250°C (được lấy với tỉ lệ phân tử như nhau).



$$Cl_2 + F_2 = 2ClF.$$

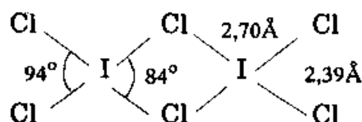
Các trihalogenua kiểu XX'_3. Phân tử XX'_3 có cấu tạo hình chữ T, trong đó nguyên tử trung tâm X ở trạng thái lai hóa sp^3d, ba obitan lai hóa sp^3d được sử dụng để tạo thành liên kết với obitan p của ba nguyên tử X', còn lại hai obitan lai hóa nữa, trên mỗi một có một cặp electron tự do :



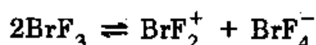
Dưới đây là cấu tạo của các phân tử ClF_3 và BrF_3 :



Hợp chất ICl_3 ở trạng thái rắn gồm những phân tử dime $(ICl_3)_2$ do hai phân tử ICl_3 cũng có cấu tạo hình chữ T trùng hợp lại mà thành :



Độ bền nhiệt của các trihalogenua XX'_3 giảm dần theo thứ tự Br_3 - ClF_3 - ICl_3. Riêng BrF_3 lỏng có độ dẫn điện riêng khá cao (8.10^{-3} Ω^{-1}. cm^{-1} ở 20°C) và phân li theo phản ứng :

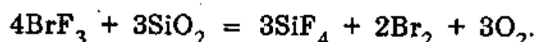


$$2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$

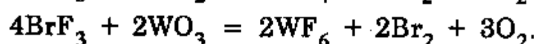
Nó là dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất. Khi tan trong dung môi đó, những hợp chất làm tăng nồng độ của ion BrF_2^+ là axit và những hợp chất làm tăng nồng độ của ion BrF_4^- là bazơ.

Trong các trihalogenua XX'_3, hoạt động hơn hết là ClF_3. Nó là chất oxi hóa rất mạnh giống như F_2. Nó có thể tương tác với hầu hết nguyên tố ở dạng tự do (trừ khí hiếm, nitơ và một vài kim loại có khả năng tạo thành màng florua bảo vệ) và tương tác mãnh liệt với nhiều hợp chất hữu cơ (thường gây cháy). Kém hoạt động nhất là IF_3. Tuy nhiên BrF_3 là chất flo hóa thường dùng trong tổng hợp hóa học.

Ví dụ :



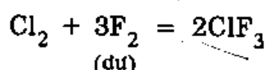
$$4BrF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2Br_2 + 3O_2.$$



$$4BrF_3 + 2WO_3 = 2WF_6 + 2Br_2 + 3O_2.$$

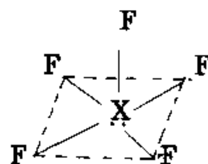
Các trihalogenua XX'_3 cũng có thể điều chế bằng tương tác trực tiếp giữa các halogen ở 280°C.

Ví dụ :



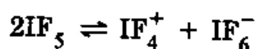
$$Cl_2 + \underset{(dư)}{3F_2} = 2ClF_3$$

Các pentahalogenua XX'_5. Phân tử XF_5 có cấu tạo hình chóp đáy vuông : trong đó nguyên tử trung tâm X ở trạng thái lai hóa sp^3d^2, năm obitan lai hóa sp^3d^2 được sử dụng để tạo thành liên kết σ với obitan 2p của năm nguyên tử F, còn lại một obitan lai hóa có cặp electron tự do.



Độ bền nhiệt tăng lên nhanh theo thứ tự ClF_5 - BrF_5 - IF_5. Hợp chất ClF_5 không tồn tại ở điều kiện thường trong khi IF_5 không phân hủy khi đun nóng đến $400°C$.

Riêng IF_5 lỏng có độ dẫn điện riêng khá cao ($2.10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ ở $20°C$) và phân li theo phản ứng :

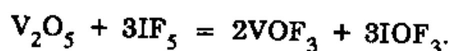


$$2IF_5 \rightleftharpoons IF_4^+ + IF_6^-$$

Nó cũng là một dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất và thường dùng hơn so với BrF_3 vì kém hoạt động hơn.

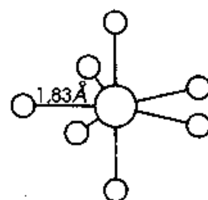
Trong các pentahalogenua XX'_5, hoạt động hơn hết là BrF_5. Nó là chất flo hóa mạnh giống như ClF_3. Nó tương tác với nhiều nguyên tố (trừ khí hiếm, oxi và nitơ), một số hợp chất của kim loại và không - kim loại và các hợp chất hữu cơ tạo nên sản phẩm chủ yếu là florua. Phản ứng thường gây nổ nên BrF_5 ít được dùng làm chất flo hóa. Phân tử IF_5 kém hoạt động hơn. Nó tương tác với nhiều chất nhưng sản phẩm của phản ứng không được đặc trưng lắm. Nó tương tác chậm với kim loại và gây phản ứng cháy với các nguyên tố nặng không - kim loại. Nó biến oxit thành oxiflorua :

Ví dụ :



$$V_2O_5 + 3IF_5 = 2VOF_3 + 3IOF_3.$$

Các heptahalogenua XX'_7. Hiện nay người ta chỉ mới biết được *iot heptaflorua* IF_7. Phân tử IF_7 có cấu tạo hình chóp kép năm cạnh ứng với trạng thái lai hóa sp^3d^2f của nguyên tử iot :



Khi được làm lạnh, khí không màu IF_7 biến thành chất lỏng cũng không màu rồi biến thành chất rắn màu trắng giống như tuyết. IF_7 được tạo nên khi đun nóng hỗn hợp IF_5 và F_2 ở 250 - 270°C.

Các halogen giả

Một số nhóm nguyên tử của vài nguyên tố có tính chất giống halogen được gọi là ***halogen giả***. Hiện nay người ta tách ra được ở trạng thái tự do những halogen giả sau đây : ***xianogen*** $(CN)_2$, ***oxixianogen*** $(OCN)_2$, ***tioxianogen*** $(SCN)_2$, ***selenoxianogen*** $(SeCN)_2$ và ***azitocacbondisunfua*** $(SCSN_3)_2$.

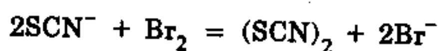
Nói chung các halogen giả có những tính chất lí, hóa học của halogen :

Tất cả chúng đều dễ bay hơi.

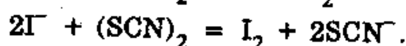
Chúng đều là chất oxi hóa. Khi oxi hóa, chúng tạo nên muối giống với halogenua. Các muối halogenua giả là : ***xianua*** chứa ion CN^-, ***xianat*** chứa ion OCN^-, ***tioxianat*** chứa ion SCN^-, ***selenoxianat*** chứa ion $SeCN^-$ và ***azitotiocabonat*** chứa ion $SCSN_3^-$.

Halogen giả mạnh có thể đẩy halogen giả (hay halogen thật) yếu hơn ra khỏi muối.

Ví dụ :



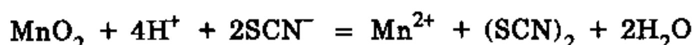
$$2SCN^- + Br_2 = (SCN)_2 + 2Br^-$$



$$2I^- + (SCN)_2 = I_2 + 2SCN^-.$$

Trong một số trường hợp, ion halogenua giả có thể bị những chất oxi hóa khác oxi hóa thành halogen giả tự do.

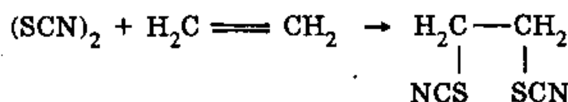
Ví dụ :



$$MnO_2 + 4H^+ + 2SCN^- = Mn^{2+} + (SCN)_2 + 2H_2O$$

Các halogen giả tham gia phản ứng kết hợp với các hiđro cacbua chưa no.

Ví dụ :



$$(SCN)_2 + H_2C{=\!=}CH_2 \rightarrow \underset{NCS}{H_2C}{-}\underset{SCN}{CH_2}$$

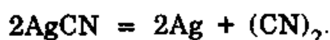
Halogenua giả của ion Ag^+, Hg_2^{2+} và Pb^{2+} đều ít tan trong nước giống như halogenua tương ứng.

Các hợp chất của halogen giả với hiđro cũng tương tự với các hiđro halogenua, trong dung dịch nước chúng đều là axit nhưng nói chung yếu hơn so với các hiđro halogenua.

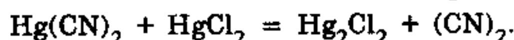
Các halogen giả cũng cho những hợp chất giữa các halogen giả với nhau hoặc với halogen thật, ví dụ như những hợp chất CNSeCN, $CNSCSN_3$, ClSCN, $SCNCl_3$, $I(SCN)_3$, v.v...

Các halogen giả có thể điều chế như sau :

Xianogen có thể điều chế bằng cách đun nóng AgCN hay đun nóng hỗn hợp $Hg(CN)_2$ và $HgCl_2$:



$$2AgCN = 2Ag + (CN)_2.$$



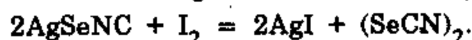
$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2.$$

Tioxianogen và selenoxianogen có thể điều chế bằng cách cho halogen mạnh hơn tác dụng với muối halogenua giả tương ứng.

Ví dụ :

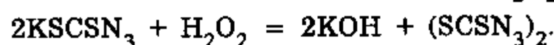


$$2AgSCN + Br_2 = 2AgBr + (SCN)_2$$



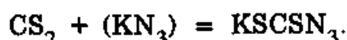
$$2AgSeNC + I_2 = 2AgI + (SeCN)_2.$$

Azitocacbondisunfua có thể điều chế bằng cách dùng H_2O_2 oxi hóa $KSCSN_3$:



$$2KSCSN_3 + H_2O_2 = 2KOH + (SCSN_3)_2.$$

Kali azitotiocacbonat có thể điều chế bằng tương tác của CS_2 và KN_3 ở 40^oC :



$$CS_2 + (KN_3) = KSCSN_3.$$

CHƯƠNG IX

KHÍ HIẾM

Các khí hiếm thuộc vào nhóm VIIIA của bảng tuần hoàn các nguyên tố và gồm có : heli (He), neon (Ne), agon (Ar), kripton (Kr), xenon (Xe) và rađon (Rn). Một số đặc điểm của các nguyên tử khí hiếm được trình bày trong bảng 36.

Bảng 36

Một số đặc điểm của các nguyên tử khí hiếm

Nguyên tử	Số thứ tự nguyên tử	Bán kính nguyên tử, Å	Cấu hình electron	Năng lượng ion hóa thứ nhất, *eV*
He	2	1,22	$1s^2$	24,58
Ne	10	1,6	$[He]2s^22p^6$	21,669
Ar	18	1,91	$[Ne]3s^23p^6$	15,755
Kr	36	2,01	$[Ar]4s^24p^6$	13,996
Xe	54	2,20	$[Kr]5s^25p^6$	12,127
Rn	86	–	$[Xe]6s^26p^6$	10,745

Các nguyên tử khí hiếm có lớp vỏ ngoài cùng nsnp đã điền đủ electron. Cấu hình electron này rất bền như đã thấy qua năng lượng ion hóa cao của các khí hiếm, nhất là của những khí hiếm nhẹ. Chính lí thuyết cổ điển về liên kết ion và liên kết cộng hóa trị đều đã được xây dựng xuất phát từ tính bền của cấu hình electron của nguyên tử khí hiếm.

Đơn chất

Tính chất lí hóa học. Do có cấu hình electron bền, khí hiếm gồm những phân tử đơn nguyên tử. Điều đó đã được xác định qua tỉ số của các nhiệt dung phân tử ở áp suất không đổi và thể tích không đổi Cp/Cv, tỉ số này bằng 1,666 đối với các khí đơn nguyên tử.

Tất cả các khí hiếm đều không có màu và mùi. Chúng rất khó hóa lỏng và hóa rắn vì giữa các phân tử (nguyên tử) khí hiếm chỉ có lực Van đe Van rất yếu. Dưới đây là nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và độ tan trong nước của khí hiếm (bảng 37)

Bảng 37

Một số tính chất vật lí của khí hiếm

Khí hiếm	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Nhiệt độ nóng chảy, ^oC	-269,7	-248,6	-189,4	-157,2	-11,9	-71
Nhiệt độ sôi, ^oC	-268,9	-246	-105,9	-153,2	-109,1	-62
Độ tan ở 20^oC, *ml/l* H_2O	9,7	26	56	110	242	510

Từ heli đến radon, khối lượng phân tử và khả năng bị cực hóa của phân tử tăng lên làm cho lực Van de Van tăng lên, nên nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các khí hiếm tăng lên. Trong các khí hiếm, heli có nhiệt độ sôi thấp nhất nên heli lỏng thường được dùng để tạo những nhiệt độ rất thấp trong các công trình nghiên cứu lí hóa học. Khác với các khí hiếm khác, heli lỏng có hai dạng : heli I tồn tại ở trên nhiệt độ 2,172°*K* có những đặc tính của một chất lỏng bình thường và heli II tồn tại ở dưới nhiệt độ 2,172°*K*, có những đặc tính bất thường không có ở bất cứ chất lỏng nào khác. Heli II có độ dẫn nhiệt rất lớn, gấp 800 lần độ dẫn nhiệt của đồng ở nhiệt độ thường, có độ nhớt rất bé, gần bằng 1/1000 độ nhớt của khí hiđro và có thể tạo nên những màng mỏng có bề dày chỉ vài trăm nguyên tử, chảy được qua các ống rất nhỏ hay các khe rất hẹp mà không cần phải bơm vì không có ma sát gì cả. Một số nhà nghiên cứu coi heli II như là trạng thái thứ tư của chất. Hiện nay người ta cũng chưa giải thích được đầy đủ những tính chất bất thường đó của heli II.

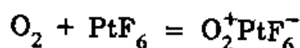
Heli rắn có mạng lưới lục phương giống như hiđro rắn còn các nguyên tố khí hiếm khác ở trạng thái rắn có mạng lưới lập phương tâm diện.

Các khí hiếm tương đối dễ tan trong nước và độ tan tăng lên dần từ heli đến rađon. Trong các dung môi hữu cơ như rượu, benzen, độ tan của các khí hiếm còn lớn hơn. Các khí hiếm dễ dàng bị than hấp phụ ở nhiệt độ thấp và khả năng bị hấp phụ đó tăng lên theo chiều tăng của khối lượng phân tử. Khi đun nóng dần, các khí hiếm đã được hấp phụ lần lượt thoát ra theo thứ tự ngược lại. Dựa vào tính chất này người ta dùng than hoạt tính để tách riêng các khí hiếm ra khỏi nhau.

Ở trong ống phóng điện, khí hiếm tạo ra các màu đặc trưng : vàng (heli), đỏ (neon), lam nhạt hơi đỏ (agon), tím (kripton) và lam (xenon). Trong thực tế neon được dùng để nạp vào bóng đèn quảng cáo và bóng đèn báo hiệu ở sân bay và biển.

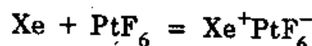
Về mặt hóa học, trong một thời gian dài trước đây người ta coi các khí hiếm là những nguyên tố không có khả năng tạo thành những hợp chất hóa học bền, nghĩa là trơ và chúng được gọi là *khí trơ* hoặc *khí quý*. Những hiđrat của khí hiếm có thành phần gần với $X.6H_2O$ (X = Ne, Ar, Kr và Xe) được tạo nên ở nhiệt độ thấp và dưới áp suất cao không phải là hợp chất hóa học thực sự mà là một loại *hợp chất bao* giống như hiđrat của các halogen. Những hiđrat của khí hiếm rất kém bền và độ bền tăng lên từ Ne đến Xe.

Tuy nhiên đến gần đây quan niệm về tính trơ tuyệt đối của các nguyên tố khí hiếm hầu như không còn nữa. Xuất phát từ chỗ năng lượng ion hóa của nguyên tử Xe (1470 *kJ/mol*) và của phân tử O_2 (1084 *KJ/mol*) xấp xỉ với nhau, năm 1962 Baclet (N. Barlett) suy nghĩ rằng Xe phải tác dụng với platin hexaflorua giống như O_2 đã tác dụng :



$$O_2 + PtF_6 = O_2^+PtF_6^-$$

và ông đã thực hiện được phản ứng :



$$Xe + PtF_6 = Xe^+PtF_6^-$$

ở nhiệt độ thường, thu được $XePtF_6$ là hợp chất bền ở dạng tinh thể màu đỏ da cam. Phát minh đó của Baclet mở đầu cho sự phát triển mạnh mẽ và nhanh chóng hóa học của khí hiếm, trong đó Xe^+ là ion dương còn PtF_6^- là ion âm. Về sau người ta đã tổng hợp được một số lớn hợp chất của Rn, Xe và Kr trong đó khí hiếm có các số oxi hóa +1, +2, +4, +6 và +8. Vì vậy người ta đã đổi số thứ tự của nhóm khí hiếm trong bảng

tuần hoàn từ nhóm O thành nhóm VIIIA. Dựa vào năng lượng ion hóa thì các nguyên tố khí hiếm nặng như Kr, Xe và Rn có nhiều hơn khả năng tạo thành hợp chất. Dựa vào độ điện âm thì những nguyên tố có khả năng tạo thành hợp chất với khí hiếm phải là flo, oxi và clo. Rađon là nguyên tố phóng xạ, các hợp chất của nó chưa được nghiên cứu nhiều. Thực tế những hợp chất của khí hiếm đã được biết chủ yếu là hợp chất của xenon với flo và oxi. Kripton tạo nên một số hợp chất ít hơn và kém bền hơn. Đối với heli là một trong những nguyên tố hiếm nhất, gần đây có những thông báo cho biết có những hợp chất như $HgHe_{10}$, WHe_2 được tạo nên ở trong ống phóng điện.

Trạng thái thiên nhiên và phương pháp tách riêng các khí hiếm. Trong thiên nhiên các khí hiếm tồn tại ở trạng thái tự do. Hàm lượng của các khí đó ở trong khí quyển Quả Đất là (% về thể tích) :

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
5.10^{-4}	$1,8.10^{-3}$	$9,3.10^{-1}$	$1,1.10^{-4}$	$8,6.10^{-6}$	6.10^{-20}

Như vậy hàm lượng chung của tất cả các khí hiếm trong khí quyển là gần 1%. Trong một số khí thiên nhiên, hàm lượng của heli lớn hơn nhiều ∽7%), nó được tạo nên do một số khoáng vật phóng xạ. Những đồng vị của rađon được tạo nên bởi quá trình phân hủy phóng xạ của một số nguyên tố phóng xạ như radi, thori. Ở trong vũ trụ, heli lại là nguyên tố phổ biến nhất.

Thành phần của không khí đã được phân tích từ nửa sau của thế kỉ thứ XVIII, nhưng người ta không phát hiện được các khí hiếm vì tính trơ hóa học của chúng. Chỉ sau khi có phương pháp phân tích quang phổ, một phương pháp phân tích rất nhạy, người ta mới phát hiện được các khí hiếm.

Năm 1868, hai nhà thiên văn là Gianxen (J. Jansen, 1824 – 1907, người Pháp) và Locki (J. Lockyer, 1836 – 1920, người Anh) bằng phương pháp phân tích quang phổ đã phát hiện được nguyên tố heli ở trong khí quyển của Mặt Trời. Đến năm 1895, nhà hóa học người Anh là Ramxay (W – Ramsay, 1852 – 1916, giải thưởng Nobel năm 1904 về phát minh các khí hiếm) đã phát hiện được khí thoát ra từ khoáng vật cleveit là heli.

Agon được phát hiện năm 1894 khi Raylây (L. Rayleight, 1842 – 1919) và Ramxay so sánh khối lượng riêng của khí nitơ chế từ không khí và khí nitơ tinh khiết sinh ra khi phân hủy NH_4NO_2. Khối lượng 1 lit nitơ tinh khiết luôn luôn bé hơn 0,0067g. Điều đó chứng tỏ trong nitơ không khí còn có một khí khác nặng hơn nữa. Đó là khí agon, tiếng Hi Lạp *argos* có nghĩa là "không hoạt động".

Năm 1898 bằng cách chưng cất phân đoạn không khí lỏng và hấp phụ phân đoạn các khí, Ramxay và các cộng sự đã lần lượt phát hiện ra kripton, neon và xenon. Tiếng Hi Lạp *kriptos* có nghĩa là "kín đáo", *neos* là "mới" và *xenos* là "lạ".

Đến năm 1900, Rơzơpho phát hiện ra nguyên tố khí hiếm nặng nhất và cũng là khí nặng nhất trong tất cả các đơn chất khí. Đó là rađon, một nguyên tố phóng xạ được tạo nên từ nguyên tố radi.

Những công dụng trong thực tế của các khí hiếm chủ yếu dựa vào tính trơ của chúng. Là khí hiếm nhẹ nhất và không cháy heli được dùng để bơm vào khí cầu. Heli và agon được dùng để tạo khí quyển trơ trong luyện kim và trong việc hàn kim loại.

Neon được dùng để nạp vào bóng đèn quảng cáo, đèn báo và đèn ổn áp. Agon được dùng để nạp vào bóng đèn điện, ống phóng điện và ống đếm. Những đèn phóng điện qua khí xenon là một trong những nguồn sáng mạnh nhất ngày nay, có độ sáng bằng ánh sáng Mặt Trời. Đèn xenon được dùng làm các đèn chiếu mạnh và

đèn trong máy chiếu phim. Quang phổ của ánh sáng đèn xenon gần với quang phổ Mặt Trời nên đèn xenon được dùng để thay thế Mặt Trời trong các nhà kính nuôi trồng cây. Nếu thay agon trong bóng đèn điện bằng kripton, tuổi thọ của đèn được tăng lên nhiều vì những nguyên tử kripton nặng hơn agon có khả năng ngăn cản mạnh hơn sự bay hơi những nguyên tử W của sợi tóc bóng đèn. Đèn kripton cho ánh sáng trắng nên được dùng làm đèn quảng cáo, kripton cũng được dùng cùng với xenon làm các đèn chiếu mạnh. Radon phóng xạ được dùng trong y học, ví dụ như "tấm radon".

Heli được tạo ra chủ yếu từ khí thiên nhiên, khi được làm lạnh bằng không khí lỏng, các khí có trong thiên nhiên sẽ hóa lỏng còn lại heli ở trạng thái khí. Đồng vị bền nhất của radon (^{222}Rn) được tạo nên do sự phân hủy phóng xạ của radi và thường được tách ra bằng cách thổi một khí nào đó đi qua dung dịch radi clorua. Các khí hiếm khác được tách ra từ không khí, chúng là những sản phẩm phụ của quá trình điều chế O_2 và N_2 từ không khí. Khi hóa lỏng không khí, heli và neon tập trung ở trong phần hơi, còn agon, kripton và xenon, ở trong phần lỏng. Chưng cất lặp đi lặp lại nhiều lần phần lỏng này sẽ được chất lỏng chứa đến 60% khí hiếm. Cho hỗn hợp này tác dụng với canxi và magie để loại hết O_2 và một ít N_2, sẽ thu được hỗn hợp của Ar, Kr và Xe. Để tách riêng từng khí hiếm ra khỏi hỗn hợp của He và Ne cũng như hỗn hợp của Ar, Kr và Xe, người ta lợi dụng khả năng hấp phụ khác nhau của than hoạt tính ở nhiệt độ thấp (của không khí lỏng) đối với khí hiếm.

Hợp chất của xenon

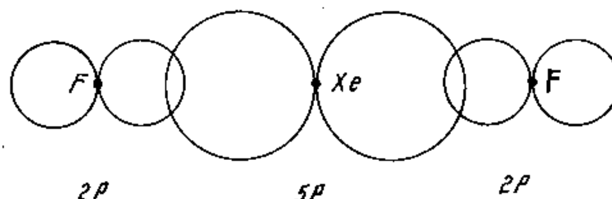
Người ta đã biết được những hợp chất của xenon với flo và của xenon với oxi, trong đó Xe có các số oxi hóa +2, +4, +6 và +8.

Xenon diflorua (XeF_2). Ở trạng thái khí và rắn, phân tử XeF_2 có cấu tạo đường thẳng với độ dài của liên kết Xe – F bằng 2,0Å :



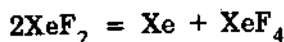
$$F - Xe - F$$

Theo phương pháp MO, trong phân tử XeF_2 một obitan 5p của nguyên tử Xe có cặp electron che phủ với hai obitan 2p của hai nguyên tử flo (hình 92), mỗi một có một electron độc thân, tạo thành ba obitan phân tử liên kết, phản liên kết và không liên kết. Trong ba obitan phân tử đó, obitan phân tử liên kết có hai electron và obitan phân tử không liên kết có hai electron, cho nên liên kết được tạo nên tương đối vững bền. Như vậy liên kết F – Xe – F là loại liên kết ba tâm.



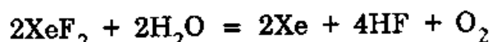
Hình 92 – Sự che phủ giữa obitan 5p của Xe với hai obitan 2p của F trong XeF_2

Ở điều kiện thường, xenon diflorua là chất ở dạng tinh thể không màu nóng chảy ở khoảng 140°C. Kiến trúc tinh thể của xenon diflorua được trình bày trên hình 93. Khi đun nóng, XeF_2 phân hủy theo phản ứng :



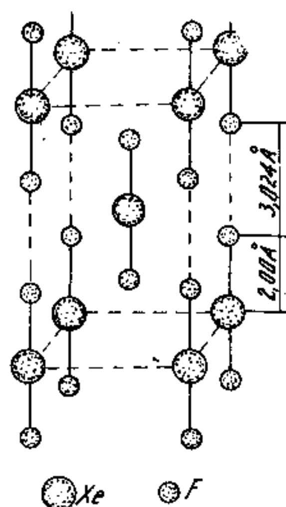
$$2XeF_2 = Xe + XeF_4$$

Nó tan được ở trong nước, 1*l* nước ở 0°C hòa tan 25g XeF_2. Khi tan nó bị thủy phân :



$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe + 4HF + O_2$$

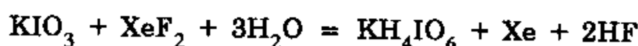
Phản ứng này xảy ra rất nhanh trong môi trường kiềm và xảy ra chậm trong môi trường axit và trung tính.



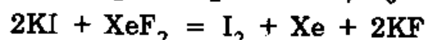
Hình 93 – Kiến trúc tinh thể của XeF_2

Trong dung dịch nước, XeF_2 là chất oxi hóa rất mạnh, nó chuyển I^- đến I_2, iođat đến peiođat, Co^{2+} đến Co^{3+} v.v...

Ví dụ :

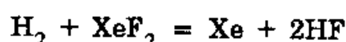


$$KIO_3 + XeF_2 + 3H_2O = KH_4IO_6 + Xe + 2HF$$

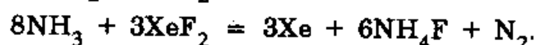


$$2KI + XeF_2 = I_2 + Xe + 2KF$$

Trong tương tác với H_2 hay NH_3, xenon điflorua cũng đều giải phóng Xe :



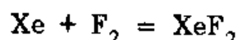
$$H_2 + XeF_2 = Xe + 2HF$$



$$8NH_3 + 3XeF_2 = 3Xe + 6NH_4F + N_2.$$

Xenon điflorua có thể kết hợp pentaflorua MF_5 của một số nguyên tố (M = P, As, Sb, Nb, Ta, Pt...) tạo nên những sản phẩm kết hợp như $XeF_2.MF_5$, $XeF_2.2MF_5$ và $2XeF_2.MF_5$.

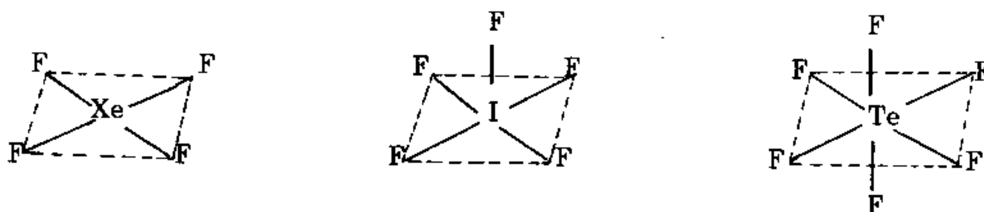
Xenon điflorua có thể điều chế bằng tương tác trực tiếp của các nguyên tố, nhưng sản phẩm XeF_2 đã được tạo nên phải được thường xuyên tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Người ta cho hỗn hợp khí flo và xenon đi qua ống niken đốt nóng đến 400°*C* rồi đi qua ống chữ U được làm lạnh đến –50°*C* để làm ngưng tụ sản phẩm của phản ứng :



$$Xe + F_2 = XeF_2$$

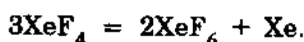
Xenon điflorua còn có thể điều chế bằng tương tác của Xe với F_2O_2 ở nhiệt độ –118°C.

Xenon tetraflorua (XeF_4). Ở trạng thái khí, phân tử XeF_4 có cấu tạo hình vuông, trong đó nguyên tử Xe ở trạng thái lai hóa sp^3d^2 (giống như I trong IF_5 và Te trong TeF_6) nằm tại trung tâm, còn bốn nguyên tử F và hai cặp electron tự do chiếm các đỉnh của bát diện (độ dài của liên kết Xe – F bằng 1,94Å) :



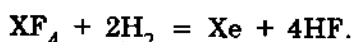
Mỗi một liên kết thẳng hàng F – Xe – F trong phân tử XeF_4 cũng được mô tả bằng một liên kết ba tâm giống như trong phân tử XeF_2.

Ở trong các điều kiện thường, xenon tetraflorua là chất ở dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở 114°*C* mà không bị phân hủy rõ rệt. Ở nhiệt cao hơn, nó phân hủy theo phản ứng :

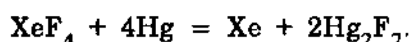


$$3XeF_4 = 2XeF_6 + Xe.$$

Nó cũng là chất oxi hóa mạnh : tác dụng với hiđro, thủy ngân và ion iođua giải phóng xenon :



$$XF_4 + 2H_2 = Xe + 4HF.$$



$$XeF_4 + 4Hg = Xe + 2Hg_2F_2.$$



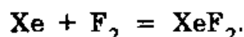
$$XeF_4 + 4KI = Xe + 2I_2 + 4KF.$$

Với nước, xenon tetraflorua bị thuỷ phân tạo thành xenon trioxit :

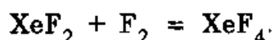


$$6XeF_4 + 12H_2O = 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF.$$

Xenon tetraflorua là florua dễ điều chế nhất của xenon, nó được tạo nên khi đun nóng hỗn hợp khí flo và xenon ở 400^oC :

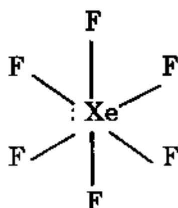


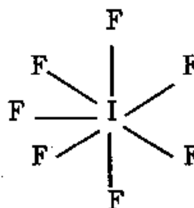
$$Xe + F_2 = XeF_2.$$



$$XeF_2 + F_2 = XeF_4.$$

Xenon hexaflorua (XeF_6). Ở trạng thái khí, phân tử XeF_6 có cấu tạo hình bát diện hơi lệch với nguyên tử Xe nằm ở trung tâm của bát diện (độ dài của liên kết Xe – F bằng 1,91Å), trong đó nguyên tử Xe ở trạng thái lai hóa sp^3d^2f (giống như trong IF_7) :

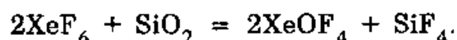




Trong phân tử XeF_6, mỗi một liên kết thẳng hàng F – Xe – F được mô tả bằng một liên kết ba tâm giống như trong phân tử XeF_2.

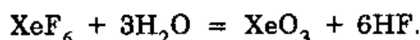
Ở trong các điều kiện thường, xenon hexaflorua là chất ở dạng tinh thể không màu, ở 43^oC nó trở nên vàng và ở 48^oC nóng chảy thành chất lỏng màu vàng. Xenon hexaflorua bền ở nhiệt độ thường nhưng là hợp chất kém bền nhất trong các florua của xenon.

Xenon hexaflorua rất hoạt động về mặt hóa học. Nó tác dụng nhanh chóng với thạch anh tạo nên xenon oxitetraflorua và xenon tetraflorua :



$$2XeF_6 + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4.$$

Nó phản ứng mãnh liệt với nước ở nhiệt độ thường, nhưng ở nhiệt độ thấp, phản ứng thủy phân xảy ra êm dịu hơn :



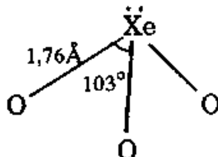
$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF.$$

Trong dung dịch nước, nó cũng oxi hóa ion I^- đến I_2.

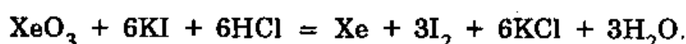
Xenon hexaflorua dễ tạo nên sản phẩm kết hợp với florua hơn các florua khác của xenon. Nó dễ kết hợp với florua kim loại kiềm MF tạo thành $MXeF_7$ và dễ tạo nên những sản phẩm kết hợp như $XeF_6.SbF_5$, $XeF_6.BF_3$, $2XeF_6.VF_5$ v.v...

Xenon hexaflorua được điều chế trong những điều kiện khó khăn hơn : đun nóng hỗn hợp khí Xe và F_2 (tỉ lệ 1 : 20) ở nhiệt độ 200 – 700^oC và dưới áp suất 50 – 200*atm*.

Xenon trioxit (XeO_3). Phân tử XeO_3 có cấu tạo hình chóp tam giác với góc OXeO bằng 103^o và độ dài của liên kết Xe–O bằng 1,76Å :



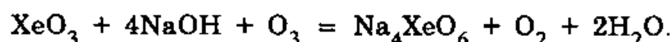
Trong các điều kiện thường, xenon trioxit là chất ở dạng tinh thể trắng. Nó rất không bền nên dễ gây nổ mạnh. Nó cũng oxi hóa được ion I^- đến I_2 :



$$XeO_3 + 6KI + 6HCl = Xe + 3I_2 + 6KCl + 3H_2O.$$

Nhưng đối với chất oxi hóa mạnh hơn, XeO_3 lại bị oxi hóa.

Ví dụ :



$$XeO_3 + 4NaOH + O_3 = Na_4XeO_6 + O_2 + 2H_2O.$$

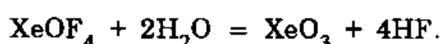
Với dung dịch kiềm mạnh, nó tạo thành muối của *axit xenic* H_2XeO_4 :



$$XeO_3 + NaOH = NaHXeO_4.$$

Xenon trioxit được tạo nên do phản ứng thủy phân của XeF_4, XeF_6 hay $XeOF_4$.

Ví dụ :



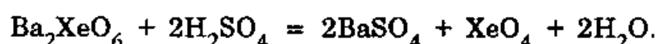
$$XeOF_4 + 2H_2O = XeO_3 + 4HF.$$

Sản phẩm XeO_3 được tách ra khi làm bay hơi cẩn thận dung dịch của hỗn hợp phản ứng.

Xenon tetraoxit (XeO_4). Ở trạng thái khí, phân tử XeO_4 có cấu tạo hình tứ diện đều với nguyên tử Xe ở tâm của tứ diện và độ dài của liên kết Xe – O bằng 1,6*Å*.

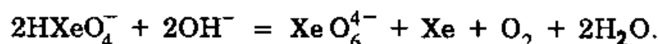
Trong điều kiện thường XeO_4 là khí không màu. Ở nhiệt độ thấp, nó biến thành chất rắn màu vàng. XeO_4 là hợp chất không bền, ở trạng thái rắn nó phân hủy nổ ở ngay nhiệt độ -40^oC.

XeO_4 được tạo nên khi cho bari pexenat Ba_2XeO_6 tác dụng với axit sunfuric ở nhiệt độ thường :



$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4 + XeO_4 + 2H_2O.$$

Axit pexenic (H_4XeO_6). Axit pexenic H_4XeO_6 không tách ra ở trạng thái tự do mà chỉ được biết ở trong dung dịch. Dung dịch axit pexenic được tạo nên do sự phân hủy của axit xenic trong môi trường kiềm :



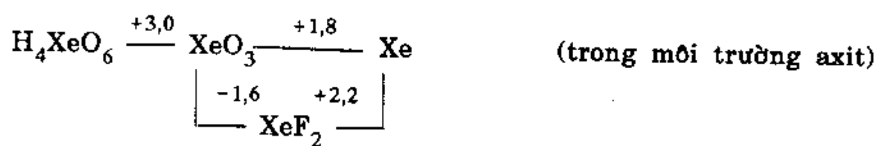
$$2HXeO_4^- + 2OH^- = XeO_6^{4-} + Xe + O_2 + 2H_2O.$$

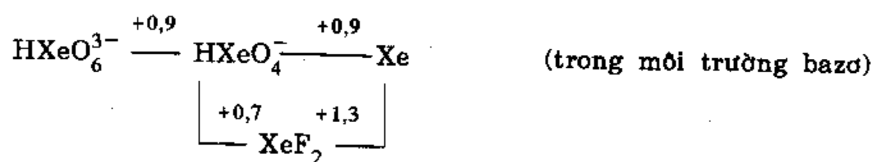
Dung dịch nước của axit pexenic cũng được tạo nên khi cho ozon tác dụng với hợp chất của Xe có số oxi hóa +6 trong môi trường kiềm. Trong dung dịch axit pexenic có thể có những anion $HXeO_6^{3-}$, $H_2XeO_6^{2-}$.

Các muối *pexenat* kim loại có thể tách ra được ở dạng tinh thể hiđrat như $K_4XeO_6.9H_2O$, $Na_4XeO_6.8H_2O$ và $Na_4XeO_6.8H_2O$. Nghiên cứu kiến trúc của những tinh thể đó người ta biết rằng ion pexenat XeO_6^{4-} có cấu tạo bát diện giống như ion peiođat IO_6^{5-}.

Dung dịch nước của axit pexenic là chất oxi hóa rất mạnh, nó oxi hóa ion Cr^{3+} đến $Cr_2O_7^{2-}$, ClO_3^- đến ClO_4^-, Mn^{2+} đến MnO_4^-, Br^- đến BrO_3^- v.v...

Sơ đồ thế điện cực dưới đây cho thấy khả năng oxi hóa – khử của một số hợp chất của xenon ở trong dung dịch nước :





Sự tồn tại các hợp chất của Rn, Xe và Kr với các số oxi hóa khác nhau và nhất là những hợp chất XeO_4 và H_4XeO_6 cho phép người ta xếp các khí hiếm vào nhóm VIIIA.

TÀI LIỆU ĐÃ THAM KHẢO

BELL C. F., LOTL A. K. Modern Aproach to Inorganic Chemistry. Lahabana, 1966.

BERNARD M. Chimie minérale (2 tomes). Armand Colin. Paris, 1968.

DURRANT J. R. DURRANT B. Introduction to Advanced Inorganic Chemistry. Longmans. London. 1962.

GRÉCIAS P. MIGEON P. Chimie (2 tomes). Technique et Documentation (Lavoisier). Paris, 1991.

HACKSPILL LOUIS. Chimie minérale (2tomes). Press universitaires de France. Paris, 1958.

HESLOP R.B. ROBINSON P. L. Inorganic Chemistry. A guide to Advanced Study. Elsevier. New York, 1967.

HUYEEY J. E., KEITER E. A., KEITER R. L. Inorganic Chemistry. Harper Collins College Publishers, 1993.

JOLLY W.L. Modern Inorganic Chemistry. McGraw - Hill, Inc. New York. 1991.

LAGOWSKI J. J. Mordern Inorganic Chemistry. Marcel Dekken, New York, 1973.

LEE J. D. Précis de chimie minérale. Dunod. Paris, 1979.

MAHAN B. H. University Chemistry. Addison Wesley. Massachusetts, 1975.

PAKES G. D. Mellor's Modern Inoganic Chemistry. London, 1956.

SANDERSON R. T. Inorganic Chemistry. Massachusetts, 1967.

SHRIVER D. F., ATKINS P.W, LANGFOR C. H. Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 1989.

SNEED m. C., BRASTED R. C. Comprehensive Inorganic chemistry. (Vol. V, VI, VII). D. Van Nostrand. New York, 1956

WELLS A.F. Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press. Oxford. 1975.

Ахметов Н. С. Неорганическая химия. Высшая школа. Москва, 1981

БАРНАРД А. Теоретические основы неорганической химии.. Мир. Москва, 1968

ГРЕЙ. г. Электроны и химическая связь. Мир. Москва, 1967

ДЕЙ М. К., СЕЛБИН Д.. Теоретическая неорганическая химия. Мир. Москва, 1969

КОТТОН. Р. УИЛКИНСОН Д.. Современная неорганическая химия. Мир. Москва, 1970

НЕКРАСОВ Б. В. Основы общей химии. Химия. Москва, 1965 (ТОМ I), 1969 (ТОМ II)

НИКОЛАЕВ Л.. А. Неорганическая химия. Просвещение. Москва, 1982

НЕНИЦЕСКУ К. Общая химия. Мир. Москва, 1964

КАРАПЕТЬЯНЦ М.Х. ДРАКИН С.И. Общая и неорганическая химия. Химия. Москва : 1994.

ПОЛИНГ Л. Общая химия. Мир. Москва, 1971

РЕМИ Г. Курс неорганической химии. Мир. Москва, 1963 (ТОМ I)

РИПАН. Р. ЦЕТИЯНУ И. Неорганическая химия. Мир. Москва, 1971 (ТОМ I)

СИЕНКО М. ПЛЕЙН Р. ХЕСТЕРР Р. Структурная неорганическая химия. Мир. Москва, 1968.

СПИЦЫН В.И., МАРТЫНЕНКО Л.И. Неорганическая химия Изд-во МГУ. ЧI 1991, ЧII 1994.

MỤC LỤC

Trang

Chương I

HIĐRO, OXI VÀ NƯỚC

Hiđro 3
Tính chất lí học 4
Tính chất hóa học 4
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 7
Hiđrua của các nguyên tố 8
Hiđrua ion 9
Hiđrua cộng hóa trị 10
Hiđrua kiểu kim loại 11
Oxi 12
Tính chất lí học 12
Tính chất hóa học 12
Vai trò sinh học của oxi 13
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 13
Ozon 15
Oxit của các nguyên tố 18
Oxit bazơ 18
Oxit axit 19
Oxit lưỡng tính 19
Peoxit 20
Supeoxit 20
Ozonit 20
Nước 21
Tính chất lí học 21
Tính chất hóa học 23
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp tinh chế 25
Nước sông 25
Nước khoáng 25
Nước đại dương 26
Nước sinh hoạt và nước dùng trong công nghiệp thực phẩm 26
Nước dùng trong công nghiệp 26
Nước dùng trong các phòng thí nghiệm 26
Nước nặng 26
Sự gây ô nhiễm môi trường nước 27
Xử lí nước thải 28
Hiđro peoxit hay nước oxi 28

Chương II

KIM LOẠI KIỀM

Các đơn chất 32
Tính chất lí học 32

Trang

Tính chất hóa học 33
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 34
Oxit của các kim loại kiềm 35
Oxit thường M_2O 35
Peoxit M_2O_2 và supeoxit MO_2 36
Natri peoxit 36
Kali supeoxit 37
Ozonit MO_3 37
Hiđroxit MOH của các kim loại kiềm 38
Natri hiđroxit 39
Muối của các kim loại kiềm 42
Halogenua MX của các kim loại kiềm 44
Natri clorua 45
Cacbonat của các kim loại kiềm 46
Natri hiđrocacbonat 46
Natri cacbonat hay soda 47

Chương III

KIM LOẠI KIỀM THỔ

Đơn chất 50
Tính chất lí học 50
Tính chất hóa học 51
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 53
Oxit MO của các kim loại kiềm thổ 55
Peoxit MO_2 của các kim loại kiềm thổ 56
Bari peoxit 57
Hiđroxit $M(OH)_2$ của các kim loại kiềm thổ 57
Vôi 58
Vôi sống và vôi tôi 58
Muối của các kim loại kiềm thổ 59
Halogenua MX_2 của các kim loại kiềm thổ 60
Berili clorua 61
Magie clorua 61
Canxi clorua 62
Bari clorua 63
Sunfat MSO_4 của các kim loại kiềm thổ 63
Canxi sunfat 63
Cacbonat MCO_3 của các kim loại kiềm thổ 64
Canxi cacbonat 65
Nước cứng 67

Chương IV

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IIIA

Bo 71
Tính chất lí, hóa học 71
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 72
Boran 73
Borua kim loại 76
Borua với các nguyên tử B tách biệt 76
Borua với mạch đơn hay mạch kép
giữa các nguyên tử B 76
Borua lớp 76
Borua mạng lưới 76
Oxit boric 77
Axit boric 78
Borat 79
Borac 80
Peoxiborat 81
Bo triflorua 81
Bo cacbua 82
Bo nitrua 83
Bo nitrua dạng kim cương 83
Bo nitrua dạng than chì 83
Nhôm 84
Tính chất lí học 84
Tính chất hóa học 85
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 86
Nhôm hiđrua 88
Nhôm oxit 89
Nhôm hiđroxit 91
Nhôm halogenua 92
Nhôm florua 92
Nhôm clorua khan 92
Nhôm clorua hiđrat 93
Nhôm sunfat và phèn nhôm 94
Nhôm sunfat 94
Phèn nhôm – kali 94
Các nguyên tố gali, inđi và tali 95
Tính chất lí học 95
Tính chất hóa học 95
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 96
Các hợp chất của Ga, In và Tl với số oxi hóa +3
(Kí hiệu là E(III)) 96
Oxit E_2O_3 96
Hiđroxit $E(OH)_3$ 97
Muối E (III) 97
Halogenua EX_3 97
Các hợp chất của tali với số oxi hóa +1 98
(Kí hiệu là Tl(I))
Tali (I) oxit 98
Tali (I) hiđroxit 98
Muối tali (I) 98

Chương V

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IVA

Cacbon 101
Tính chất lí học 101
Kim cương 101
Than chì 102
Cacbin 103
Cacbon thủy tinh 103
Fuleren 103
Cacbon vô định hình 104
Tính chất hóa học 104
Trạng thái thiên nhiên 106
Than mỏ 106
Than antraxit 106
Than đá 106
Than nâu 106
Than bùn 107
Dầu mỏ 107
Phương pháp điều chế các dạng thù hình
của cacbon 108
Kim cương nhân tạo 108
Than chì 108
Than gỗ 108
Than muội 108
Than cốc 108
Cacbua kim loại 109
Cacbua ion 109
Cacbua tạo nên metan khi bị thủy phân 109
Cacbua tạo nên axetilen khi bị thủy phân 109
Cacbua tạo nên axetilen và hiđrocacbua khác
khi bị thủy phân 109
Cacbua xâm nhập 110
Canxi cacbua 110
Cacbon oxit 111
Cacbon đioxit và axit cacbonic 115
Hiệu ứng nhà kính 117
Nhiệt động học của quá trình oxi hóa cacbon 118
Cacbonat 120
Cacbon đisunfua 121
Xian 122
Hiđroxianua và xianua 123
Axit xianic và axit tioxianic 125
Axit xianic 125
Xianat 126
Axit tioxianic 126
Tioxianat 126
Cacbon tetraclorua 127
Silic 128
Tính chất lí, hóa học 128
Những công dụng của silic dựa vào tính bán dẫn 129
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 131
Silan 132
Silic monooxit 133
Silic đioxit 134
Silic đioxit 134

Thạch anh 135
Sợi cáp quang 137
Axit silixic 137
Silicat 138
Silicat 138
Orthosilicat 139
Silicat mạch thẳng 139
Silicat mạch vòng 140
Silicat lớp 140
Silicat mạng lưới 140
Thủy tinh 141
Đồ gốm 143
Đất sét 143
Cao lanh 143
Gạch và ngói 143
Gạch chịu lửa 143
Sành 143
Sứ 144
Men 144
Những vật liệu gốm khác 144
Xi măng 145
Silic tetrahalogenua 146
Silic cacbua 147
Các nguyên tố gecmani, thiếc và chì 148
Tính chất lí học 148
Tính chất hóa học 149
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 150
Hiđrua của gecmani, thiếc và chì 151
Monooxit EO của gecmani, thiếc và chì 151
Hiđroxit $E(OH)_2$ của gecmani, thiếc và chì 152
Đihalogenua EX_2 của gecmani, thiếc và chì 153
Thiếc điclorua 154
Đioxit EO_2 của gecmani, thiếc và chì 154
Ắc quy chì 156
Hiđroxit của E (IV) 157
Oxit hỗn hợp của chì 157
Chì metaplombat 157
Chì orthoplombat 158
Tetrahalogenua EX_4 của gecmani, thiếc và chì 158
Thiếc tetraclorua 159
Sunfua của gecmani, thiếc và chì 160

Chương VI

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VA

Nitơ 162
Tính chất lí, hóa học 163
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 163
Amoniac 164
Tính chất lí học 164
Tính chất hóa học 165
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 167
Muối amoni và gốc amoni tự do 169
Amoni clorua 170
Gốc amoni tự do 171
Hiđrazin 171
Hiđroazit 172
Hiđroxilamin 173
Nitrua kim loại 174
Oxit của nitơ 175
Đinitơ oxit 175
Nitơ oxit 176
Khói mù quang hóa 177
Nitơ đioxit và đinitơtetraoxit 178
Đinitơ trioxit 180
Đinitơ pentaoxit 180
Axit hiponitrơ 181
Axit nitrơ 182
Axit nitric 183
Tính chất lí học 183
Tính chất hóa học 184
Sơ đồ thế điện cực 186
Công dụng và phương pháp điều chế 187
Nitrat 188
Kali nitrat 189
Pháo hoa 190
Photpho 190
Tính chất lí học 190
Photpho trắng 190
Photpho đỏ 191
Photpho đen 191
Tính chất hóa học 191
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 192
Photphin 193
Photpho (III) oxit 194
Photpho (V) oxit 195
Oxit hỗn hợp của photpho 196
Axit hipophotphorơ 196
Axit photphorơ 197
Axit photphoric 197
Photphat 199
Phân bón hóa học, phân lân 201
Phân đạm 202
Phân kali 202
Apatit nghiền 202
Prexipitat 202
Supephotphat đơn 202
Supephotphat kép 202
Phân lân nung chảy 202
Phân lân hữu cơ vi sinh 203
Phân phức hợp 203
Photpho halogenua 203
Photpho trihalogenua 203
Photpho pentahalogenua 204
Photpho triclorua 205
Photpho pentaclorua 205
Photpho oxoclorua 205
Các hợp chất photphonitrilic 206
Photpho sunfua 207
Các nguyên tố asen, antimon và bitmut 207
Tính chất lí, hóa học 207
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 208
Hiđrua của asen, antimon và bitmut 209

Oxit của As, Sb và Bi với số oxi hóa +3 210
Hiđroxit của As, Sb và Bi với số oxi hóa +3 212
Trihalogenua EX_3 của As, Sb và Bi 212
Oxit của As, Sb và Bi với số oxi hóa +5 213
Oxiaxit của As, Sb và Bi với số oxi hóa +5 214
Axit asenic 214
Axit antimonic 214
Bitmutat 214
Pentahalogenua EX_5 của As, Sb và Bi 215
Sunfua của As, Sb và Bi 216

Chương VII

CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VIA

Lưu huỳnh 219
Tính chất lí học 219
Lưu huỳnh tà phương 219
Lưu huỳnh đơn tà 219
Lưu huỳnh dẻo 220
Tính chất hóa học 221
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 221
Đihiđro sunfua 222
Sunfua kim loại 224
Natri sunfua 226
Sunfu đioxit 226
Sunfu trioxit 229
Axit sunfuric 230
Hiện tượng mưa axit 233
Sunfat 233
Axit tiosunfuric 235
Natri tiosunfat 236
Axit peoxisunfuric 237
Amoni peoxiđisunfat 238
Axit đitionơ 239
Axit đitionic và axit politionic 240
Axit đitionic 240
Axit politionic 240
Các hợp chất của lưu huỳnh với halogen 241
Đisunfu đihalogenua 241
Đisunfu điclorua 241
Sunfu điclorua 242
Sunfu tetrahalogenua 242
Sunfu tetraclorua 242
Sunfu hexaflorua 242
Đisunfu decaflorua 243
Tionyl halogenua 243
Tionyl clorua 243
Sunfuryl halogenua 243
Sunfuryl florua 244
Sunfuryl clorua 244
Axit halogensunfonic 244
Các nguyên tố selen, telu và poloni 245
Tính chất lí, hóa học 245
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 246
Hợp chất với hiđro 247
Oxit của selen, telu và poloni 248
Đioxit EO_2 248
Selen đioxit 248
Telu đioxit 248
Poloni đioxit 248
Trioxit EO_3 249
Oxiaxit của selen và telu 249
Axit selenơ 249
Axit telurơ 249
Axit selenic 249
Axit teluric 250

Chương VIII

CÁC HALOGEN

Đơn chất 252
Tính chất lí, hóa học của các halogen 252
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp điều chế 255
Hiđro halogenua 257
Halogenua của các nguyên tố 260
Halogenua ion 261
Halogenua cộng hóa trị 261
Oxit của halogen 262
Oxit của flo 262
Điflo oxit 262
Điflo đioxit 262
Điflo trioxit 263
Điflo tetraoxit 263
Oxit của clo 263
Điclo oxit 263
Clo đioxit 263
Điclo hexaoxit 264
Điclo heptaoxit 264
Oxit của brom 264
Đibrom oxit 265
Brom đioxit 265
Tribrom octaoxit 265
Oxit của iot 265
Điiot tetraoxit 265
Tetraiot nonaoxit 265
Điiot pentaoxit 265
Axit hipohalogenơ 265
Axit hipoclorơ 266
Axit hipobromơ 266
Axit hipoiođơ 267
Nước Javel 267
Clorua vôi 267
Axit halogenơ 268
Axit clorơ 268
Muối clorit 268

Axit halogenic 268
Kali clorat 270
Axit pehalogenic 270
Axit pecloric 271
Axit peiodic 273
Axit parapeiodic 274
Hợp chất giữa các halogen 274
Các monohalogenua XX' 275
Các trihalogenua XX'_3 275
Các pentahalogenua XX'_5 276
Các heptahalogenua XX'_7 277
Các halogen giả 277

Chương IX

KHÍ HIẾM

Đơn chất 279
Tính chất lí hóa học 279
Trạng thái thiên nhiên và phương pháp tách riêng 281
Hợp chất của xenon 281
Xenon điflorua 281
Xenon tetraflorua 282
Xenon hexaflorua 283
Xenon trioxit 283
Xenon tetraoxit 284
Axit pexenic 284

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập lần đầu :
NGUYỄN CẨM TÚ

Biên tập tái bản :
VƯƠNG MINH CHÂU

Biên tập kỹ thuật :
TRẦN THU NGA

Sửa bản in :
VŨ THỊ XUYẾN

Chế bản :
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

HÓA HỌC VÔ CƠ - Tập hai

Mã số: 7K089T6 - DAI

In 2000 bản, khổ 19 x 27 cm. Tại Công ty in - Thương mại TTXVN

Số xuất bản : 155 - 2006 / CXB / 2 - 250 / GD

In xong và nộp lưu chiểu tháng 8 năm 2006

1. **Hóa học Vô cơ - *Tập 1, 2, 3***	HOÀNG NHÂM
2. **Hóa học Đại cương - *Tập 1, 2, 3***	René DIDIER, (VŨ ĐĂNG ĐỘ,... dịch)
3. **Cơ sở lí thuyết Hóa học (*Phần I : Cấu tạo chất*)**	NGUYỄN ĐÌNH CHI
4. **Cơ sở lí thuyết Hóa học (*Phần II : Nhiệt động hóa học, ...*)**	NGUYỄN HẠNH
5. **Cơ sở lí thuyết các quá trình Hóa học**	VŨ ĐĂNG ĐỘ
6. **Hóa học các hợp chất dị vòng**	NGUYỄN MINH THẢO
7. **Hóa lí - *Tập 1, 2, 3***	TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên)
8. **Hóa lí - *Tập 4***	NGUYỄN VĂN TUẾ
9. **Hóa học Đại cương (*khối Nông - Lâm - Ngư*)**	NGUYỄN VĂN TẤU (Chủ biên)
10. **Ăn mòn và bảo vệ kim loại**	NGUYỄN VĂN TUẾ
11. **Phản ứng điện hóa và ứng dụng**	TRẦN HIỆP HẢI
12. **Hóa học Phân tích - *Phần II* (*Phản ứng của ion trong dung dịch nước*)**	NGUYỄN TINH DUNG
13. **Hóa học Phân tích - *Phần III* (*Các phương pháp định lượng hóa học*)**	NGUYỄN TINH DUNG
14. **Giáo trình Hóa lí - *Tập 1, 2***	NGUYỄN ĐÌNH HUỀ
15. **Hóa học - *Năm thứ nhất, năm thứ hai* (*Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao*)**	ĐÀO QUÝ CHIỆU, TỪ NGỌC ÁNH (dịch từ bản tiếng Pháp)
16. **Hóa học Đại cương (*CĐSP*) - *Tập 1***	TRẦN THÀNH HUẾ
17. **Thực hành Hóa học Đại cương (*CĐSP*)**	HÀ THỊ NGỌC LOAN
18. **Hóa học Vô cơ (*CĐSP*) - *Tập 1, 2***	NGUYỄN THẾ NGÔN, TRẦN THỊ ĐÀ
19. **Hóa học Phân tích (*CĐSP*)**	NGUYỄN TINH DUNG
20. **Cơ sở Hóa học Hữu cơ (*CĐSP*) - *Tập 1, 2, 3***	TRẦN QUỐC SƠN, NGUYỄN VĂN TÒNG, ĐẶNG VĂN LIẾU
21. **Phương pháp dạy học hóa học (*CĐSP*) - *Tập 1, 2, 3***	NGUYỄN CƯƠNG, NGUYỄN MẠNH DUNG, NGUYỄN THỊ SỬU
22. **Hóa học Công nghệ và Môi trường(*CĐSP*)**	PHÙNG TIẾN ĐẠT (Chủ biên)

Bạn đọc có thể tìm mua tại các Công ty Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng của Nhà xuất bản Giáo Dục:
Tại Hà Nội: 81 Trần Hưng Đạo, 57 Giảng Võ, 232 Tây Sơn, 23 Tràng Tiền, 25 Hàn Thuyên
Tại Đà Nẵng: 15 Nguyễn Chí Thanh
Tại Thành phố Hồ Chí Minh: 231 Nguyễn Văn Cừ, 240 Trần Bình Trọng





Giá : 33.500đ